

Synthese und Reaktivität
von Eisen-, Ruthenium- und Molybdänkomplexen
mit mehrzähligen Organoschwefelliganden

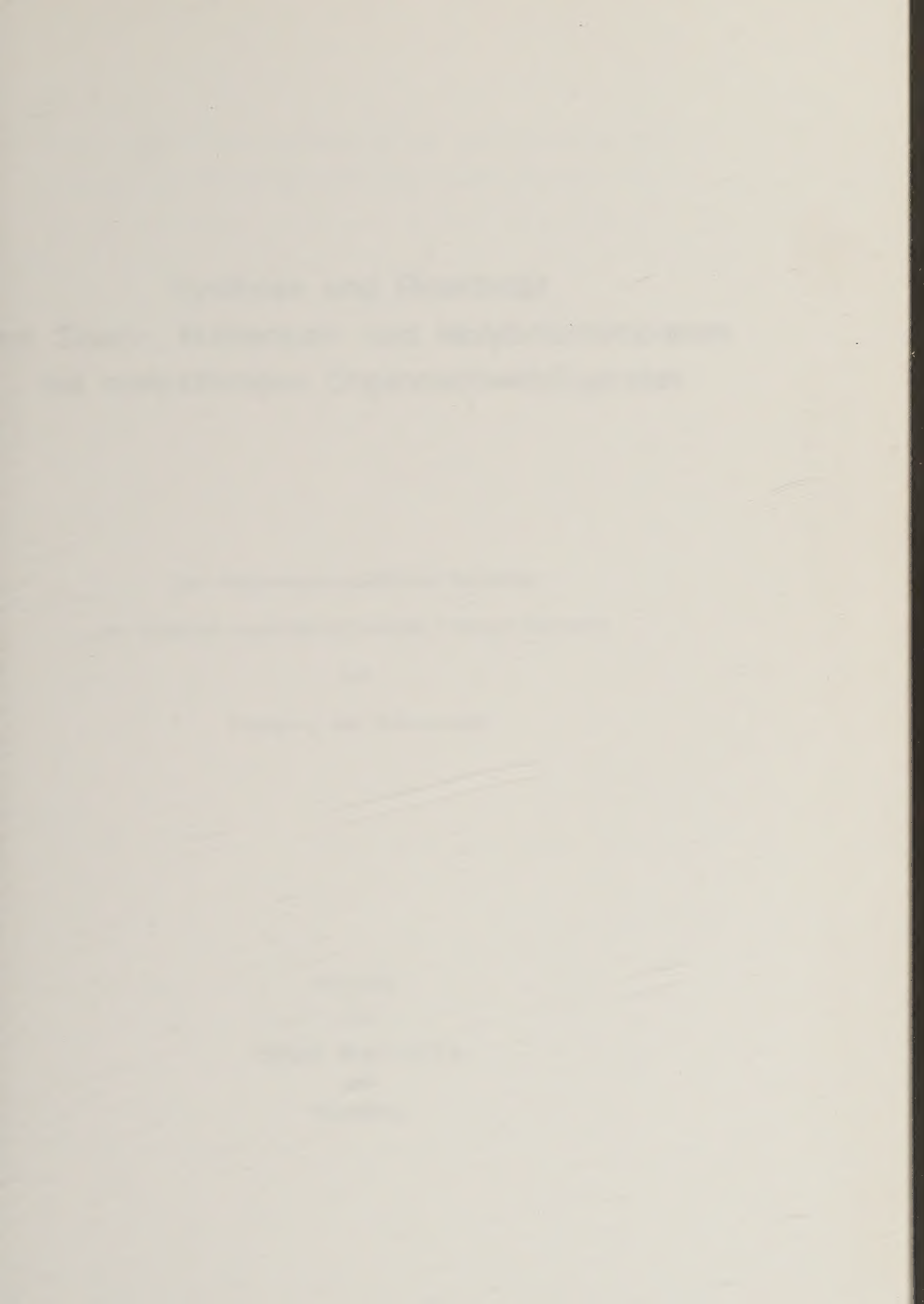
von

Ulrich Reineke

aus

Nürnberg

*Diss.
Zelazny
1985*





Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Synthese und Reaktivität
von Eisen-, Ruthenium- und Molybdänkomplexen
mit mehrzähligen Organoschwefelliganden**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von

Ulrich Reineke
aus
Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 12. 1985

Vorsitzender der

Promotionskommission : Professor Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatte r : Professor Dr. D. Sellmann

Zweitberichterstatte r : Professor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1982 bis November 1985 am Institut für Anorganische Chemie II der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Sellmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. D. Sellmann gilt mein besonderer Dank für das ständige Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und für seine verständnisvolle, vielfältige Förderung.

Herrn Prof. Dr. G. Huttner danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse, Herrn H. G. Köhler, Dr. L. Zapf und Dr. M. Moll für die Aufnahme von Massen- und NMR-Spektren. Mein Dank gilt ferner Herrn L. Bzirsky für die Ausführung der Elementaranalysen sowie allen weiteren Mitarbeitern des Institutes, insbesondere unseres Arbeitskreises.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Allgemeiner Teil	5
2.1. Komplexe des 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan	5
2.1.1. Umsetzungen des 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan mit Eisen(II)- und Ru(II)-Verbindungen	5
2.1.2. Versuche zur Darstellung von Molybdän(0)-Kom- plexen des 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan	9
2.1.3. Versuche zur Darstellung von Komplexen des 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan mit Molybdän der Oxidationsstufen (II) bis (VI)	12
2.2. Komplexe des 1,2-Bis(2-mercaptoanilino)ethan und des 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan	14
2.2.1. Synthese und Reaktivität von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$	14
2.2.2. Synthese und Reaktivität von $[\text{Ru}(\text{PR}_3)_2(\text{bmae})]$ R = CH_3 , Ph	20
2.2.3. Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	22
2.2.4. Ruthenium(II)-Komplexe des 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)ethan	26
2.2.5. Synthese und Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$	29
2.2.6. Synthese und Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$	32
2.2.7. Eisen(II)-Komplexe des 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan	33
2.2.8. Ausgewählte spektroskopische Daten der bmae- und bmab-Komplexe	35

	Seite
2.3. Synthese von bmae-H ₂ und bmab-H ₂ am Fe(II)-Zentrum	37
2.3.1. Synthese von [Fe(bmae)] _x	37
2.3.2. Versuch zur Synthese von [Fe(bmab)] _x	40
2.3.3. Abspaltung des Liganden aus [Fe(bmae)] _x	42
2.3.4. Umsetzung von [Fe(bmae)] _x mit kleinen Molekülen	43
2.3.5. Umsetzungen von [Fe(bmae)] _x und [Fe(CO) ₂ (bmae)] mit Reduktionsmitteln	48
2.4. Umsetzungen von bmae ²⁻ und bmab ²⁻ mit Molybdän(II)-Verbindungen	51
2.4.1. Synthese von [Mo(NO) ₂ (bmae)]	51
2.4.2. Versuche zur Darstellung weiterer Mo(II)-Kom- plexe mit den Liganden bmae ²⁻ und bmab ²⁻	54
3. Experimenteller Teil	56
3.1. Allgemeines	56
3.2. Synthesen und Reaktionen	57
3.2.1. Synthese von NMe ₄ [Ru(CO) ₃ (tmme)]	57
3.2.2. Umsetzung von [Mo(CO) ₃ (CH ₃ CN) ₃] mit tmme ³⁻	57
3.2.3. Synthese von [Mo{CH ₃ C(CH ₂ SCH ₃) ₃ }Cl ₃]	58
3.2.4. Synthese von PPh ₄ [Mo(tmme) ₂]	59
3.2.5. Synthese von [Ru(CO) ₂ (bmae)]	59
3.2.6. Synthese von [Ru(CO)(PMe ₃)(bmae)]	60
3.2.7. Synthese von [Ru(CO)(PPh ₃)(bmae)]	60
3.2.8. Synthese von [Ru(PMe ₃) ₂ (bmae)]	61
3.2.9. Synthese von [Ru(PPh ₃) ₂ (bmae)]	61
3.2.10. Synthese von [Ru(CO) ₂ (bmab)]	62

	Seite
3.2.11. Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmab})]$	62
3.2.12. Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmab})]$	63
3.2.13. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$	64
3.2.14. Synthese von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$	64
3.2.15. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$	65
3.2.16. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit PPh_3 unter UV-Bestrahlung	66
3.2.17. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmab})]$	67
3.2.18. Synthese von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmab})]$	67
3.2.19. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmab})]$	68
3.2.20. Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$	69
3.2.21. Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$	70
3.2.22. Synthese von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{bmae})]_2$ und $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{bmab})]_2$	70
3.2.23. Synthese von $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]$	71
3.2.24. Abspaltung des Liganden aus $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$	71
3.2.25. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit LiSEt	73
3.2.26. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit Natrium in flüssigem NH_3	73
3.2.27. Synthese von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$	74
4. Zusammenfassung	75
5. Literatur	81

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen :

tmme-H ₃	=	1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan (CH ₃ C(CH ₂ SH) ₃)
bmae-H ₂	=	1,2-Bis(2-mercaptoanilino)ethan (HSC ₆ H ₄ N(H)C ₂ H ₄ N(H)C ₆ H ₄ SH)
bmab-H ₂	=	2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan (HSC ₆ H ₄ N(CH ₃)C ₂ H ₄ N(CH ₃)C ₆ H ₄ SH)
gma-H ₂	=	Glyoxal-bis(2-mercaptoanil) (HSC ₆ H ₄ N=C ₂ H ₂ =NC ₆ H ₄ SH)
dma-H ₂	=	Diacetyl-bis(2-mercaptoanil) (HSC ₆ H ₄ N=C(CH ₃)C(CH ₃)=NC ₆ H ₄ SH)
THF	=	Tetrahydrofuran (C ₄ H ₈ O)
MeOH	=	Methanol
DMSO	=	Dimethylsulfoxid ((CH ₃) ₂ SO)
DMF	=	N,N-Dimethylformamid (CHON(CH ₃) ₂)
Me	=	Methyl (-CH ₃)
Et	=	Ethyl (-C ₂ H ₅)
Ph	=	Phenyl (-C ₆ H ₅)
min	=	Minute
h	=	Stunde
d	=	Tag
HV	=	Hochvakuum
RT	=	Raumtemperatur
Δ	=	Kochen unter Rückfluß
EI	=	Elektronenstoßionisation
FD	=	Felddesorption
v	=	Valenzschwingung
δ	=	Deformationsschwingung

1. Einleitung und Problemstellung

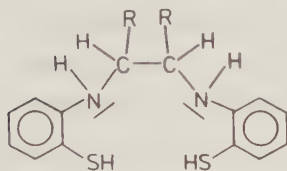
In einer großen Zahl von Elektronentransfer- und Redoxenzymen bilden schwefelkoordinierte Übergangsmetalle die aktiven Zentren [1]. Die bislang am gründlichsten untersuchten Systeme sind die Fe-S-Proteine wie die Rubredoxine und Ferredoxine [2]. Molybdän spielt vor allem bei Redoxenzymen wie Nitratreduktase, Xanthinoxidase, Sulfioxidase und Nitrogenase eine entscheidende Rolle [3]. Als Grund dafür, daß Schwefel sowohl in anorganischer Form als Sulfid als auch in organischer Form als Thiolat oder sogar Thioether als Ligand der Metallzentren fungiert, werden allgemein die guten Redox-eigenschaften dieser Systeme angesehen. Neben der Eigenschaft, besonders gut Redoxreaktionen zugänglich zu sein, muß bei der enzymatischen Katalyse die Stabilisierung energetisch ungünstiger Zwischenstufen sowie koordinativ ungesättigter Systeme ebenfalls in Betracht gezogen werden. Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse über Aufbau und Wirkungsweise von Redoxenzymen wurde in jüngerer Zeit die Chemie der Übergangsmetall-Schwefel-Komplexe eingehender untersucht. Wichtige Ziele dieses Forschungsgebietes sind einerseits ein besseres Verständnis für Strukturen und Mechanismen in biologischen Systemen und andererseits die Anwendung in der technischen Katalyse.

Einige der für den Reaktionsablauf bei Enzymen erforderlichen Eigenschaften konnten auch an den bisher synthetisierten relativ "einfachen" Übergangsmetall-Schwefel-Komplexen festgestellt werden. An Metallkomplexen mit Dithiolenliganden [4] läßt sich besonders gut das Redoxverhalten dieser Systeme beobachten. Die Chemie dieser

erbindungen ist vor allem durch die Fähigkeit der Komplexe geprägt, ohne strukturelle Veränderungen Elektronen aufzunehmen oder abzugeben [5]. Die Stabilisierung koordinativ ungesättigter Metallzentren wurde ebenfalls schon in einer Reihe von Übergangsmetall-Schwefel-Komplexen gefunden. Neben dem häufigen Auftreten von Thiolatbrücken zum "Auffüllen der Ligandensphäre" [6] gibt es auch Beispiele für 16-Elektronen-konfigurierte Komplexe, bei denen eine Stabilisierung über freie Elektronenpaare des Schwefels angenommen werden muß. So ist zum Beispiel im Kristallgitter von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ [7] oder $(\text{NEt}_4)_2[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)]$ [8] keine Wechselwirkung zwischen den Thiolatschwefelatomen und den Metallatomen benachbarter Komplexe festzustellen. Auch die Stabilisierung von Reaktionszwischenstufen, z. B. durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, ist möglich. Das bei der enzymatischen Reduktion von N_2 zu NH_3 als mögliche Zwischenstufe angenommene, in freier Form instabile Diazen kann in $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2\{\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{dttd})\}_2]$ (dttd = $\text{SC}_6\text{H}_4\text{S-C}_2\text{H}_4\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S}$) komplexstabilisiert abgefangen werden [9].

Bei Umsetzungen an Thiolat- oder Thioetherkomplexen treten neben der häufig beobachteten Neigung zur Bildung von schwerlöslichen, zum Teil polymeren Produkten auch Probleme bei Umsetzungen mit Oxidations- oder Reduktionsmitteln auf. Thiolatschwefel wird in vielen Fällen ziemlich leicht zu Disulfid oxidiert [10]. Thioetherliganden können unter reduzierenden Bedingungen an der C-S-Bindung gespalten werden. $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ zum Beispiel reagiert schon mit so milden Reduktionsmitteln wie LiSEt zu $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ [11].

Um einerseits diese störenden Nebenreaktionen auszuschalten und andererseits den unterschiedlichen Einfluß von Amino- und Thioetherfunktionen auf die Reaktivität am Metallzentrum, speziell gegenüber kleinen Molekülen zu untersuchen, sollte in der vorliegenden Arbeit das Verhalten der Liganden 1,2-Bis(2-mercaptoanilino)ethan (= bmae-H₂) und 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan (= bmab-H₂) an Eisen-, Molybdän- und Rutheniumzentren untersucht werden.



R = H : bmae-H₂

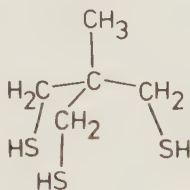
R = CH₃ : bmab-H₂

Bei bmae-H₂ ist gegenüber dem schon eingehend untersuchten, vierzähligen Thiolat-Thioether-Liganden 2,3,8,9-Dibenzo(1,4,7,10-tetra-thia)decan (dttd-H₂) lediglich die Thioetherfunktion durch eine Aminogruppe ersetzt. Bei der gegenüber der C-S-Bindung stabileren C-N-Bindung ist die bei dttd-Komplexen beobachtete Empfindlichkeit gegenüber Reduktionsmitteln nicht zu erwarten.

Bisherige Untersuchungen mit diesem Liganden beschränkten sich auf Oxokomplexe des Molybdäns in höheren Oxidationsstufen ^[12]. Die Reduktion von [Mo(O)₂(bmae)] unter H₂O-Abspaltung zu [Mo(O)(SC₆H₄N-C₂H₄-NC₆H₄S)]⁻ deutet hierbei die Vielfalt an Reaktionsmöglichkeiten mit diesem Ligandensystem an ^[13].

Einen weiteren, relativ neuen Aspekt der Übergangsmetall-Schwefel-Chemie stellt die Synthese der Liganden am Metallzentrum dar. In vielen Fällen handelt es sich dabei um Verbindungen, die nach klassischen, organischen Methoden nur sehr schwer zugänglich sind. Beispiele hierfür sind der 9-Ring-Thioether 1,4,7-Trithiacyclononan (= TTCN), der am Molybdänzentrum über $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TTCN})]$ synthetisiert werden konnte ^[14] und auch der schon erwähnte, vierzählige Ligand dttd- H_2 , der am Eisenzentrum über $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ ^[15] relativ bequem erhalten werden kann. Für Aminoliganden bietet sich hierbei der Weg über die "Schiffbasenkondensation", die schon in einer Reihe von metallorganischen Synthesen Anwendung gefunden hat, an ^[16].

Vor einem ähnlichen Hintergrund steht auch die Synthese von Komplexen des dreizähligen Thiolatliganden 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan (= tmme- H_3).



tmme- H_3

Aufgrund seiner Geometrie könnte tmme- H_3 einen Baustein für "Käfigliganden" ^[17] darstellen. Zunächst mußte es jedoch auch hier Ziel sein, Komplexe mit diesem Liganden zu synthetisieren und das Reaktionsverhalten, besonders gegenüber kleinen Molekülen, zu testen.

2. Allgemeiner Teil

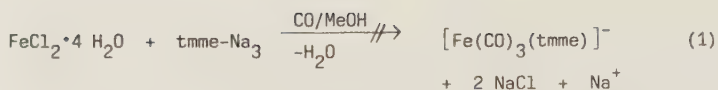
2.1. Komplexe des 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan

Vor allem mit dem als "triphos" bekannten, dreizähnigen Liganden $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ [18], aber auch mit dem entsprechenden Thioetherliganden [19] sind bereits eine große Zahl von Übergangsmetallkomplexen bekannt. Trotz ihrer drei funktionellen Gruppen wirken die Liganden nicht in allen Fällen dreizähnig [20]. Möglicherweise auch aus sterischen Gründen ist einer dieser "Zähne" lockerer an das Metall gebunden und stellt daher eine gute, eventuell reversibel reagierende Abgangsgruppe dar.

Über das Komplexierungsverhalten des analogen Mercaptoliganden 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan (= tmme- H_3) ist jedoch, obwohl er schon seit längerer Zeit synthetisiert wurde [21], sehr wenig bekannt. Einziges Beispiel ist das Komplexsalz $\text{PPh}_4[\text{Re}(\text{tmme})_2]$, bei dem das Re(V)-Zentrum in nahezu trigonal prismatischer Anordnung von zwei Molekülen tmme^{3-} umgeben ist [22].

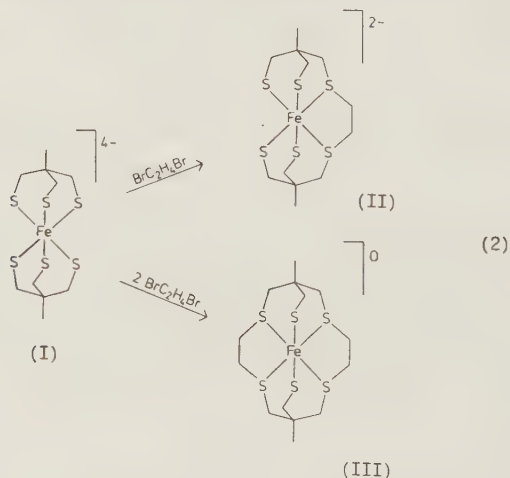
2.1.1. Umsetzungen des 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan mit Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Verbindungen

Bei der Umsetzung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit tmme^{3-} und CO in MeOH kann man nach Gl. 1 die Bildung eines einfach negativ geladenen Tricarbonylkomplexes mit facialer Anordnung des Thiolatliganden erwarten.



Das IR-Spektrum der dabei erhaltenen, tiefroten Lösung weist zwei relativ breite $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2000 und 1950 cm^{-1} auf. Lage und Form der Banden deuten hierbei nicht auf das Vorliegen des erwarteten Komplexes, sondern eher auf nicht definierte, vermutlich mehrkernige Dicarbonylkomplexe hin. Es ließ sich weder bei dieser Reaktionsführung noch bei ähnlichen Umsetzungen ein charakterisierbares Produkt isolieren. Bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel waren zudem sämtliche Reaktionen von der Bildung eines schwarzen, unlöslichen Produktes der ungefähren Zusammensetzung $[\text{Fe}_3(\text{tmme})_2]_n$ begleitet.

Ein weiteres Ziel bei der Synthese von tmme-Komplexen war die Suche nach geeigneten Ausgangskomplexen für "templat"-Reaktionen mit Dibrommethan zu sechszähligen Thiolat-Thioether-Liganden. Eine solche Reaktion läßt sich z.B. nach Gl. 2 erwarten.



Bei den Umsetzungen von Fe^{2+} mit zwei- oder mehrfachem Überschuß an tmme^{3-} lagen jedoch keine Hinweise auf eine tatsächliche Bildung einkerniger Komplexe mit zwei Molekülen tmme vor. Da sich keine Verbindung vom Typ (I) (vgl. Gl. 2) isolieren ließ, wurde versucht, durch Zugabe von Dibromethan direkt zur Reaktionslösung, zu einer charakterisierbaren Verbindung zu kommen. Wird die Umsetzung nach vorherigem Einleiten von CO durchgeführt, läßt sich im IR-Spektrum des langsam ausgefallenen, braunen Feststoffes eine Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden zu 2020 und 1980 cm^{-1} beobachten. Die höhere Bandenlage gegenüber den Ausgangsverbindungen deutet zwar auf eine Verbrückung hin, die Form der Banden und die Unlöslichkeit des Produktes lassen jedoch auf das Vorliegen von Polymeren schließen. Auch das Auftreten von Peaks bei $m/e = 358, 396$ und 424 für zwei jeweils einfach, zweifach und dreifach verbrückte tmme -Moleküle im EI-Massenspektrum bestätigt, daß die Reaktion unspezifisch abläuft.

Da die Reaktionen von tmme^{3-} mit Fe^{2+} sehr unübersichtlich ablaufen und keine definierten Komplexe isoliert werden konnten, wurde versucht, mit Ruthenium(II)-Verbindungen Komplexe dieses Liganden zu synthetisieren. Als Ausgangsverbindung für Carbonylkomplexe des Rutheniums bietet sich $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$ an. Bei der Umsetzung nach Gl. 3 wird im IR-Spektrum der Lösung sofort eine Verschiebung der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2140 und 2060 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen bei 2075 und 2005 cm^{-1} beobachtet. Bandenlage und Bandenform weisen auf die Bildung von $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{tmme})]^-$ hin (Abb. 1).



Das NMe_4 -Salz des Komplexanions läßt sich nach Zugabe von NMe_4Br und dem Abdampfen des MeOH durch Einengen aus einer THF- oder CH_3CN -Lösung als hellgelber, mikrokristalliner Feststoff isolieren. Im IR-Spektrum in KBr treten überraschenderweise drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2060, 2000 und 1970 cm^{-1} auf. Bei der erwarteten, facialen Anordnung des dreizähligen Liganden sind C_{3v} -Symmetrie und damit nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erwarten. Wird der Feststoff jedoch wieder in MeOH oder in CH_3CN gelöst, weist das IR-Spektrum der Lösungen nur die beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2075 und 2005 cm^{-1} in MeOH bzw. bei 2060 und 1980 cm^{-1} in CH_3CN auf. Die Aufspaltung der $\nu(\text{CO})$ -E-Schwingung im KBr-IR-Spektrum dürfte daher durch einen Festkörpereffekt zu erklären sein.

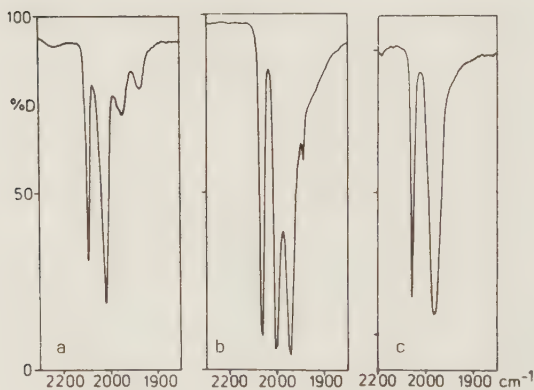


Abb. 1 $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums von $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{tmme})]^-$

a) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2] + \text{tmme}^{3-}$ in MeOH; b) $\text{NMe}_4[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{tmme})]$ in KBr; c) $\text{NMe}_4[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{tmme})]$ in CH_3CN

Im ^1H -NMR-Spektrum in d_4 -MeOH erscheinen die Protonen des Liganden und des NMe_4^+ jeweils als Singuletts bei 1,0 ppm (3 Protonen), bei 2,4 ppm (6 Protonen) und bei 3,3 ppm (12 Protonen).

$\text{NMe}_4[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{tmme})]$ ist gut löslich in DMSO, MeOH und CH_3CN , mäßig löslich in THF und unlöslich in allen unpolaren Lösungsmitteln.

Auch bei tiefer Temperatur tritt in Lösung langsam teilweise Zersetzung zu vermutlich polymeren Dicarbonylverbindungen (vgl. Versuche am $\text{Fe}(\text{II})$ -Zentrum) ein. Ähnliche Produkte wurden auch beim Versuch, CO-Gruppen durch andere kleine Moleküle wie PMe_3 oder NO zu substituieren, erhalten.

Am Ruthenium ist im Gegensatz zum Eisen ein einkerniger $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{tmme})]^-$ -Komplex zu erhalten. Mögliche Gründe für diesen Unterschied sind in der Größe der Ru-Atome und in der größeren Stabilität der Ru-CO-Bindung zu sehen.

2.1.2. Versuche zur Darstellung von Molybdän(O)-Komplexen des 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan

Bei der thermischen Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mit tmme^{3-} nach Gl. 4 konnte ebenfalls ein Tricarbonylkomplex mit facial angeordnetem Liganden erwartet werden.



Das dreifach negativ geladene Anion $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{tmme})]^{3-}$ sollte dabei ein äußerst elektronenreiches und reaktives Molekül sein. Wie jedoch das IR-Spektrum der Reaktionslösung mit vier $\nu(\text{CO})$ -Banden bei

1900, 1865, 1770 und 1730 cm^{-1} zeigt, läuft die Reaktion nicht in der gewünschten Richtung ab. Der durch Zugabe einer NMe_4Cl -Lösung in MeOH ausgefällte, gelbe Feststoff mit ebenfalls vier $\nu(\text{CO})$ -Banden konnte zunächst nicht charakterisiert werden.

Um einen klareren Reaktionsverlauf zu erreichen, wurde $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ mit $\text{tmme}-(\text{NMe}_4)_3$ bei Raumtemperatur in CH_3CN umgesetzt. Bei dem sofort ausgefallenen, gelben Produkt konnten zwei zusätzliche Banden bei 1850 und 1710 cm^{-1} beobachtet werden, die auf eine teilweise Bildung des gewünschten Komplexes hindeuten. Eine Reindarstellung dieser Verbindung gelang dabei jedoch nicht. Wird das NEt_4 -Salz des Liganden eingesetzt, bleibt die Lösung nach der Zugabe des $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ klar. Das IR-Spektrum der orange-braunen Lösung zeigt ebenfalls die vier $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1875 , 1840 , 1740 und 1725 cm^{-1} (Abb. 3). Mit Et_2O läßt sich ein oranger Feststoff ausfällen. Elementaranalyse, ^1H -NMR-Spektrum und IR-Spektrum lassen bei dem erhaltenen Produkt einen zweikernigen Tetracarbonylkomplex, bei dem die drei negativen Ladungen des Liganden auf zwei $\text{Mo}(\text{O})$ -Zentren verteilt sind, vermuten (Abb. 2).

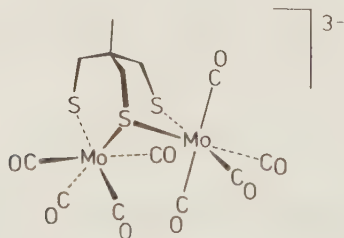


Abb. 2 Strukturvorschlag für $(\text{NEt}_4)_3[\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2(\text{tmme})]$

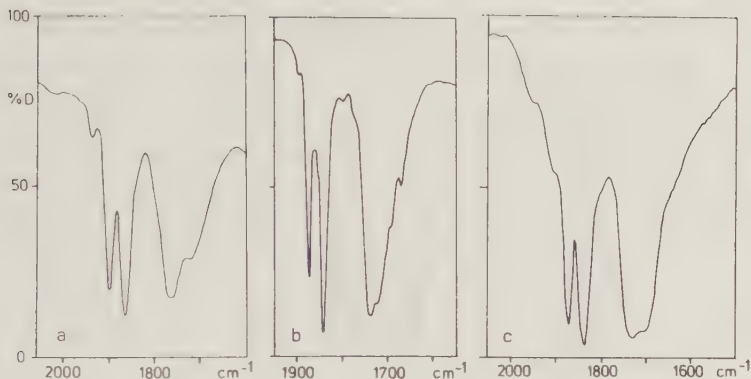


Abb. 3 IR-Spektren bei der Umsetzung von tmme^{3-} mit Mo(0) -Verbindungen

- a) $\text{Mo(CO)}_6 + \text{tmme-Na}_3$ in MeOH nach 2 h Kochen
- b) $[\text{Mo(CO)}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3] + \text{tmme-(NEt}_4)_3$ in CH_3CN
- c) aus Lösung b) mit Et_2O ausgefällter Feststoff in KBr

Im ^1H -NMR-Spektrum in $\text{d}_3\text{-CH}_3\text{CN}$ werden neben den Protonen der Tetraethylammoniumionen bei 1,3 und 3,3 ppm und der Methylgruppe bei 0,6 ppm (3 Protonen) zwei Signale im Verhältnis 2 : 1 für die Methylenprotonen des Liganden bei 2,2 und 2,3 ppm beobachtet (Abb. 4). Nach dem Umkristallisieren aus $\text{CH}_3\text{CN/Et}_2\text{O}$ stimmen die Werte der Elementaranalyse mit den für $(\text{NEt}_4)_3[\{\text{Mo(CO)}_4\}_2(\text{tmme})]$ berechneten Werten überein.

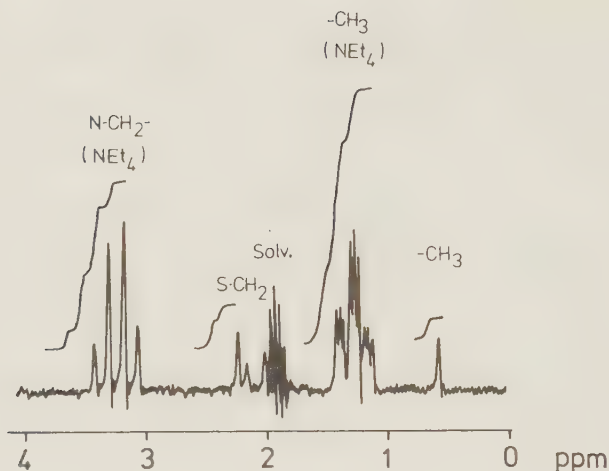
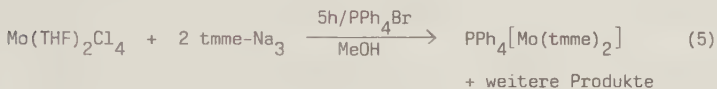


Abb. 4 ^1H -NMR-Spektrum des bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ mit $\text{tmme}-(\text{NEt}_4)_3$ mit Et_2O ausgefällten Feststoffes

2.1.3. Versuche zur Darstellung von Komplexen des 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan mit Molybdän der Oxidationsstufen (II) bis (VI)

Als Ausgangsverbindungen für Mo-Komplexe der Oxidationsstufen (II) und (III) wurden $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ und das aus $\text{Mo}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ leicht zugängliche $[\text{Mo}(\text{Cl})_3\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}]$ verwendet. In beiden Fällen ließen sich keine Hinweise auf die tatsächliche Bildung der gewünschten Komplexe $[\text{Mo}(\text{CO})_{3/4}(\text{tmme})]$ bzw. $[\text{Mo}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}(\text{tmme})]$ erhalten.

Bei den höheren Oxidationsstufen (IV) bis (VI) erscheint die Synthese von Mo-Komplexen mit zwei Molekülen tmme möglich. Komplexe von diesem Typ sind einerseits für Oxidations- und Reduktionsreaktionen unter Erhaltung des Molybdän-Liganden-Gerüsts und andererseits für Verbrückungsreaktionen mit Dibromethan unter gleichzeitiger Reduktion interessant [23]. Die Umsetzung von $\text{Mo}(\text{THF})_2\text{Cl}_4$ mit tmme^{3-} nach Gl. 5 liefert jedoch nicht das erwartete $[\text{Mo}(\text{tmme})_2]^{2-}$, sondern die entsprechende Mo(V)-Verbindung.



Das Vorliegen der Oxidationsstufe (V) wird durch die Elementaranalyse und das magnetische Moment von $\mu_{\text{eff.}} = 1,83 \text{ B. M.}$

(Gouy-Waage, 295 K) bestätigt. Die Isolierung eines weiteren Produktes bei dieser Umsetzung gelang ebensowenig wie die Oxi-

dation bzw. die Reduktion von $[\text{Mo}(\text{tmme})_2]^-$ zu $[\text{Mo}(\text{tmme})]$ bzw.

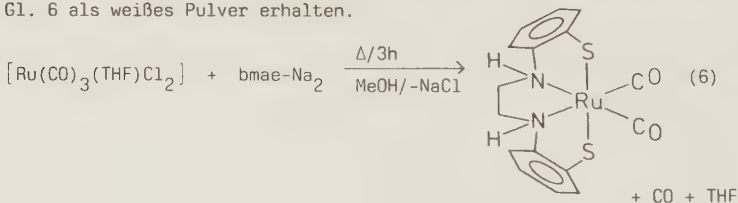
$[\text{Mo}(\text{tmme})_2]^{2-}$. Der neutrale Mo(VI)-Komplex $[\text{Mo}(\text{tmme})_2]$ konnte auch durch Umsetzung von $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_4]$ mit tmme^{3-} nicht erhalten werden.

2.2. Komplexe des 1,2-Bis(2-mercaptoanilino)ethan und des 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan

Bei einer Reihe von Reaktionen an Thiolato-Thioether-Komplexen ist unerwünschte Zersetzung des Schwefelliganden zu beobachten. Schwierigkeiten dieser Art treten speziell bei Bestrahlungsreaktionen [7] und Umsetzungen mit Reduktionsmitteln [11] auf. Um Spaltung des Liganden an der C-S-Bindung der Thioethergruppe zu vermeiden, aber die wesentlichen Ligandeneigenschaften zu erhalten, bietet sich der Ersatz der Thioetherfunktion durch eine Aminogruppe an. Das bmae-H₂ stellt in dieser Hinsicht einen analogen Liganden zu dem bisher eingehend untersuchten dttd-H₂ dar. Die Methylgruppen des bmab-H₂ sollten vor allem günstigere Lösungseigenschaften in unpolaren Lösungsmitteln bewirken.

2.2.1. Synthese und Reaktivität von [Ru(CO)₂(bmae)]

Um zunächst die Ligandeneigenschaften der neuen Systeme an Metallzentren mit niedriger Oxidationsstufe kennenzulernen, wurden die Carbonyl- bzw. die Trimethylphosphinkomplexe der beiden Liganden am Ruthenium synthetisiert. [Ru(CO)₂(bmae)] läßt sich durch Umsetzung von [Ru(CO)₃(THF)Cl₂] mit bmae-Na₂ in siedendem MeOH nach Gl. 6 als weißes Pulver erhalten.



Im IR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in KBr fällt neben den beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2050 und 1975 cm^{-1} die sehr intensive $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei 3080 cm^{-1} auf (Abb. 5).

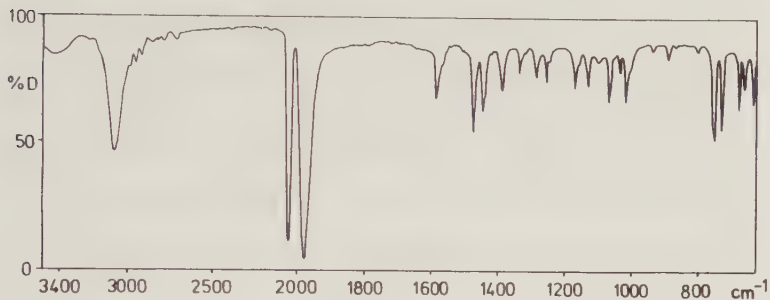


Abb. 5 IR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in KBr

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln nur sehr schlecht löslich, in THF und DMF mäßig und in DMSO ziemlich gut löslich. Das ^1H -NMR-Spektrum in d_6 -DMSO zeigt die Signale für die Protonen der C_2H_4 -Brücke bei 2,6 - 3,2 ppm und für die Protonen des aromatischen Ringes bei 6,8 - 7,4 ppm. Das breite Signal bei 7,9 ppm wurde den Protonen der Aminogruppe zugeordnet (vgl. Tab. 2).

$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ erweist sich ebenso wie $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ und $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_2]$ als sehr stabil [24]. Die Substanz ist als Feststoff luftstabil und auch in THF- oder DMSO-Lösung tritt an Luft nur langsame Verfärbung nach grün ein. Mit PMe_3 reagiert $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ auch bei längerem Kochen in MeOH oder THF nicht. Es wurde daher versucht, durch UV-Bestrahlung CO abzuspalten und die freien Koordinationsstellen durch PMe_3 zu ersetzen (Gl. 7).



Im IR-Spektrum der Lösung ist beim Bestrahlen schon nach wenigen Minuten das Auftreten einer neuen $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1935 cm^{-1} neben den beiden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2030 und 1965 cm^{-1} für $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ zu beobachten. Nach etwa 40 min Bestrahlung sind die Banden des Dicarbonylkomplexes nahezu vollständig verschwunden und nur noch die $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1935 cm^{-1} zu sehen (Abb. 6). Längeres Bestrahlen, auch über mehrere Stunden, führt zu keiner weiteren Änderung.

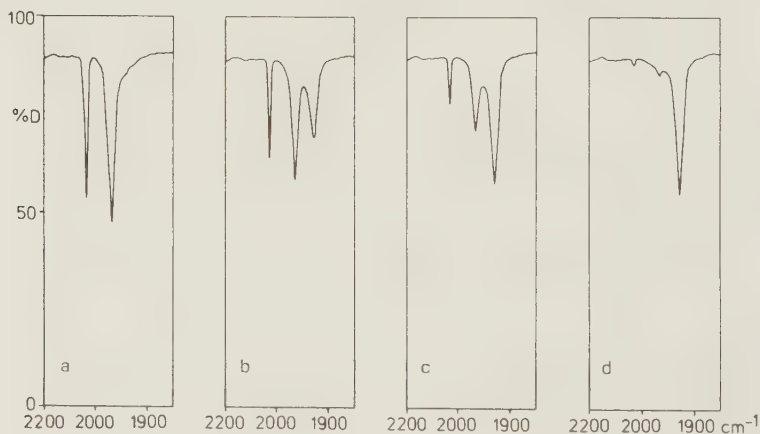


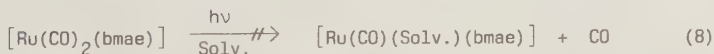
Abb. 6 IR-Spektren bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit PMe_3 unter UV-Bestrahlung

- | | |
|---|----------------------------|
| a) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in THF | c) nach 20 min Bestrahlung |
| b) nach 10 min Bestrahlung | d) nach 40 min Bestrahlung |

$[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ läßt sich nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels durch Umkristallisieren aus MeOH analysenrein, als mikrokristalliner, weißer Feststoff erhalten. Die Substitution eines CO durch PMe_3 ist dabei in einer überraschend glatten Reaktion ohne nennenswerte Mengen an Nebenprodukten verlaufen. Bei entsprechenden Versuchen mit dem Thioether-Thiolato-Komplex $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_2]$ konnte wegen der photolytischen Zersetzung des Liganden bisher kein eindeutiger Reaktionsverlauf beobachtet werden [24].

Die Löslichkeitseigenschaften von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ ähneln denen des $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$. Im ^1H -NMR-Spektrum in d_6 -DMSO erscheinen die Protonen des PMe_3 als Dublett bei 1,15 ppm und die der C_2H_4 -Brücke als zwei Signalgruppen bei 2,5 und 3,3 ppm. Die Protonen der Aminogruppe fallen vermutlich unter das Multiplett des aromatischen Ringes bei 6,7 - 7,4 ppm.

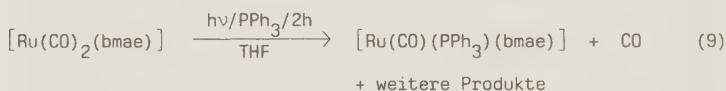
Bestrahlungsreaktionen laufen häufig über intermediär gebildete Solvenskomplexe ab. In manchen Fällen lassen sich diese Komplexe auch isolieren wie z.B. das $[(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_2(\text{THF})]$ [25]. Um einen solchen Komplex, der eine ideale Ausgangsverbindung für weitere Komplexe darstellen sollte, zu erhalten, wurde $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in THF oder CH_3CN ohne Anwesenheit eines anderen Liganden bestrahlt (Gl. 8).



Ein Reaktionsverlauf nach Gl.8 konnte jedoch nicht beobachtet werden. Auch nach über einer Stunde Bestrahlungsdauer ist nur eine

relativ langsame Abnahme der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum zu beobachten. Durch Einleiten von N_2 in die Reaktionslösung während des Bestrahleins wird die CO -Abspaltung beschleunigt. Im IR-Spektrum tritt dabei keine weitere $\nu(\text{CO})$ -Bande auf. Da der Solvenskomplex $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Sol.})(\text{bmae})]$ auf diesem Weg nicht erhältlich ist, wurde versucht, mit anderen Liganden wie PPh_3 und N_2H_4 zu testen, ob analog zu Gl. 7 die Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{L})(\text{bmae})]$ mit weiteren Liganden L ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{N}_2\text{H}_4 \dots$) möglich ist.

Bei der photolytischen Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit PPh_3 nach Gl. 9 ist jedoch keine glatte Reaktion wie bei der Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ zu beobachten.



Auch nach 2 h Bestrahlung sind im IR-Spektrum die $\nu(\text{CO})$ -Banden des $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ noch zu sehen. Neben der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1930 cm^{-1} , die dem $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$ zuzuordnen ist, tritt noch eine weitere $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1950 cm^{-1} auf (Abb. 7). Abdampfen des Lösungsmittels und Waschen mit Et_2O /Petrolether liefert zunächst ein gelbes Rohprodukt mit einer schwachen $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 2050 cm^{-1} und einer starken, verbreiterten $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1930 cm^{-1} . Im FD-Massenspektrum ist neben den M^+ -Peaks bei $m/e = 432, 666$ und 900 für $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ bzw. $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$ und $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ noch ein Peak bei $m/e = 808$ zu sehen. Dieser Massenpeak und die $\nu(\text{CO})$ -Absorption bei 1950 cm^{-1} lassen sich mit der Bildung von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{bmae})]_2$ erklären. Die Auftrennung der

einzelnen Produkte ist wegen des ähnlichen Löslichkeitsverhaltens schwierig. Das reine $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$ läßt sich in relativ geringer Ausbeute durch Einengen einer filtrierten THF/MeOH-Lösung des Rohproduktes isolieren.

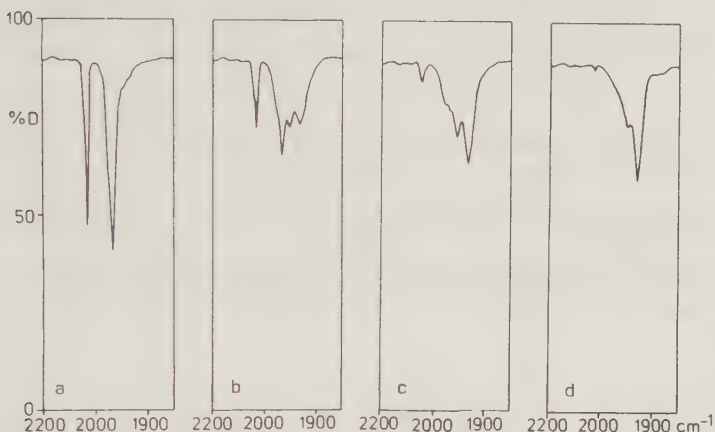
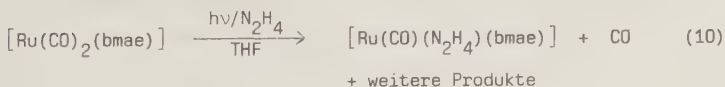


Abb. 7 IR-Spektren bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit PPh_3 unter UV-Bestrahlung

- a) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in THF b) nach 20 min Bestrahlung
c) nach 40 min Bestrahlung d) nach 2 h Bestrahlung

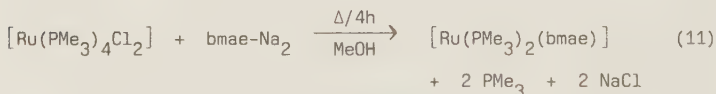
Ein noch langsamerer Reaktionsverlauf ist bei der Umsetzung mit N_2H_4 nach Gl. 10 zu beobachten. In diesem Fall war die Isolierung und die Charakterisierung des eventuell gebildeten Hydrazinkomplexes nicht möglich.



Der rasche und glatte Reaktionsverlauf bei der Bildung von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß der starke Ligand PMe_3 sehr schnell nach der Abspaltung des CO koordiniert und fest gebunden wird. Bei den anderen Umsetzungen spielen vermutlich Dimerisierung und Rückreaktion zu $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ eine größere Rolle.

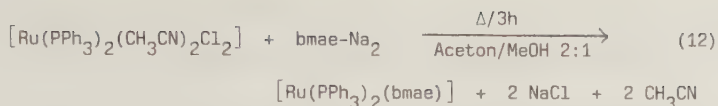
2.2.2. Synthese und Reaktivität von $[\text{Ru}(\text{PR}_3)_2(\text{bmae})]$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Ph}$

$[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ fällt bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ mit bmae-Na_2 in siedendem MeOH nach Gl. 11 als gelber, mikrokristalliner Feststoff aus.



Die Verbindung erweist sich ebenso wie das analoge $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{dttd})]$ als sehr reaktionsträge (vgl. [24]). Mit CO ist auch in siedendem MeOH keine Reaktion zu erreichen.

Von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{dttd})]$ ist hingegen eine große Zahl von Substitutionsreaktionen bekannt [24]; es wurde daher die Synthese des entsprechenden Komplexes mit bmae^{2-} versucht. Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ mit bmae-Na_2 in MeOH wird jedoch selbst nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet. Erst nach Zugabe von Aceton und dreistündigem Kochen (Gl. 12) wird $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ als orangegelbes Pulver erhalten.



Im KBr-IR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ fällt besonders die scharfe und intensive $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei 3230 cm^{-1} auf. Die Lagen der $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ bei 3160 cm^{-1} und von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ bei 3080 cm^{-1} zeigen einen deutlichen Einfluß der Koliganden auf die Stärke der N-H-Bindung (Abb. 8). Zu erklären ist dieser Effekt durch die stärkere π -Acidität des CO gegenüber PMe_3 und PPh_3 . Ein derartiger Einfluß verschiedener Liganden auf die Bindungsverhältnisse der Koliganden wurde bislang hauptsächlich an der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung studiert [26].

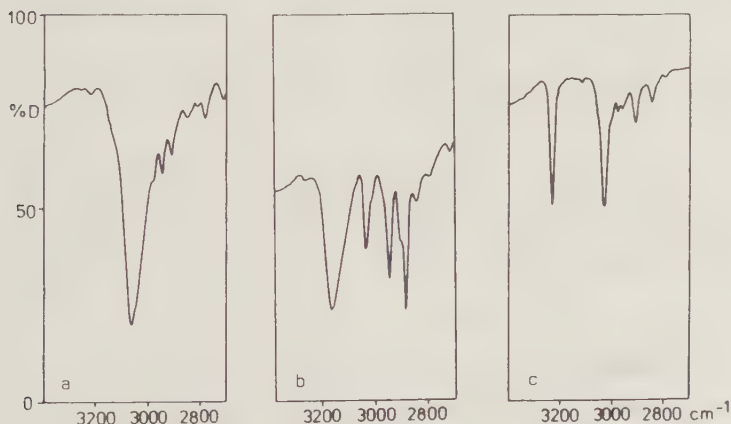


Abb. 8 $\nu(\text{NH})$ -Bereich der KBr-IR-Spektren von a) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$
b) $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ c) $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$

$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ erweist sich überraschenderweise nicht als günstige Ausgangsverbindung für Substitutionsreaktionen nach Gl. 13.



Mit N_2H_4 ist auch bei großem Überschuß weder in siedendem MeOH, noch in siedendem THF eine Reaktion zu beobachten. Einleiten von CO, selbst in siedendem THF, führt nicht zu $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$. Diese Beobachtungen stehen in deutlichem Gegensatz zu der guten Reaktivität von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{dttd})]$, das schon unter relativ milden Bedingungen glatt zu $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{dttd})]$ bzw. $[\text{Ru}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)(\text{dttd})]$ abreagiert. Der Einbau der Aminogruppe an die Stelle der Thioethergruppe führt in diesem Fall zu einer starken Herabsetzung der Reaktivität am Metallzentrum.

2.2.3. Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Um möglicherweise weitere Aufschlüsse über diese Reaktivitätsunterschiede zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ angefertigt [27].

Geeignete Einkristalle wurden aus CH_2Cl_2 durch Überschichten mit MeOH erhalten. Die Beugungsdaten wurden mit einem Syntex P3-Diffraktometer unter folgenden Bedingungen gemessen:

$\lambda\text{-Mo-K}_\alpha$ 71,069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $2,4 \leq \theta \leq 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$.

Die Lösung (direkte Methoden) wurde mit dem Programmsystem SHELXTL [28] (Revision 1983) durchgeführt.

$\text{RuC}_{50}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, Molmasse 985,2 , Raumgruppe C2/c, T = 233 K,
 $a = 2114(2)$, $b = 1411(1)$, $c = 2924(2)$ pm, $\beta = 97,43(6)^\circ$,
 $V = 8664,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $d = 1,51 \text{ g/cm}^3$, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha = 6,5 \text{ cm}^{-1}$,
 5300 vermessene, unabhängige Reflexe, davon 4756 mit $I \geq 2\sigma$,
 $R_1 = 4,84 \%$, $R_2 = 6,77 \%$.

Beschreibung der Struktur

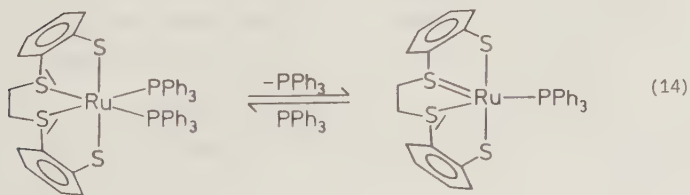
Die Komplexmoleküle enthalten verzerrt pseudooktaedrisch koordinierte Ru-Zentren, die von jeweils zwei cis-ständigen N- bzw. P-Atomen, sowie zwei transständigen Thiolat-S-Atomen umgeben sind (Abb. 9). Wichtige Abstände und Winkel sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tab. 1 Wichtige Abstände und Winkel in $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Abstände [pm]		Winkel [°]	
Ru - N(1)	217,4(6)	N(1)-Ru-N(2)	79,5(2)
Ru - N(2)	215,7(6)	N(2)-Ru-S(2)	82,8(2)
Ru - S(1)	237,5(2)	S(2)-Ru-P(1)	97,4(1)
Ru - S(2)	237,1(3)	P(1)-Ru-P(2)	103,5(1)
Ru - P(1)	231,9(2)	P(2)-Ru-S(1)	97,1(1)
Ru - P(2)	233,2(3)	S(1)-Ru-N(1)	82,6(2)
S(1) - C(45)	175,1(7)	S(1)-Ru-S(2)	167,9(1)
S(2) - C(42)	174,4(8)	Ru-N(1)-C(50)	114,6(4)
N(1) - C(50)	146,1(9)	Ru-N(1)-C(44)	108,1(4)
N(2) - C(37)	145,2(9)	Ru-S(1)-C(45)	99,0(2)
N(1) - C(44)	148,3(9)	Ru-S(2)-C(42)	98,9(2)
N(2) - C(43)	149,1(9)	N(1)-Ru-P(1)	166,4(2)
C(43) - C(44)	149,1(10)	N(2)-Ru-P(1)	88,4(2)

$\angle \text{N-Ru-N} = 81,6^\circ$ und $\angle \text{Ru-N-C} = 109,0^\circ$ für den Ethylendiaminliganden bei $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2)_2]\text{PF}_6$ [29]. Die relativ großen Abweichungen der Winkel im $\text{Ru-N}_2\text{-S}_2$ -Gerüst von 90° sind wahrscheinlich auf den kleinen Chelatwinkel, der durch die Amin-N-Atome im vierzähligen Liganden erzwungen wird, zurückzuführen. In Komplexen mit dem isoelektronischen, vierzähligen dttd-Liganden, der als Donoratome die größeren S-Atome enthält, weichen die entsprechenden Winkel nur maximal um 4° vom rechten Winkel ab. Der große P(1)-Ru-P(2) -Winkel von $103,5^\circ$ wird sicherlich zusätzlich durch sterische Abstoßung der Phenylringe bewirkt.

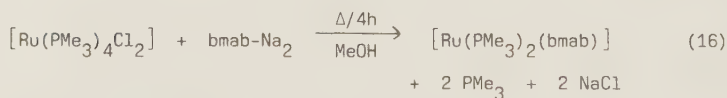
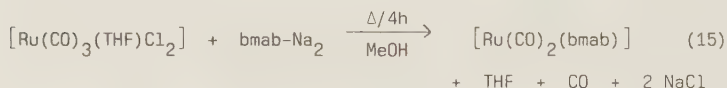
Insgesamt betrachtet weisen Abstände und Winkel in $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ keine Anomalien auf. Die großen Reaktivitätsunterschiede von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ und $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{dttd})]$, bei dem ein PPh_3 -Ligand mühelos bei Normalbedingungen z. B. durch NH_3 , N_2H_4 , N_3^- , NO^+ und CO substituiert werden kann [30], lassen sich nur schwer durch den etwas geringeren Platzbedarf des bmae-Liganden gegenüber dttd^{2-} erklären. Vielmehr muß bei den Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{dttd})]$ die Stabilisierung einer Zwischenstufe durch den Thioetherschwefel angenommen werden. Durch die π -Donorfähigkeit des Thioetherschwefels ist z. B. wie in Gl. 14 die Stabilisierung einer koordinativ ungesättigten Übergangsstufe möglich.



Stützen läßt sich diese Annahme durch die Beobachtung, daß mit Dithiolat-Liganden sogar fünffach koordinierte, formal $16 e^-$ -konfigurierte Cr(0)-Zentren in Form stabiler Komplexe wie $(NEt_4)_2[Cr(CO)_3(C_6H_4S_2)]$ erhalten werden können [8].

2.2.4. Ruthenium(II)-Komplexe des 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)ethan

Die Komplexe $[Ru(CO)_2(bmab)]$ und $[Ru(PMe_3)_2(bmab)]$ lassen sich in ähnlicher Weise wie die entsprechenden bmae-Komplexe nach Gl. 15 und Gl. 16 synthetisieren.



In den IR-Spektren der beiden bmab-Komplexe ist lediglich eine geringfügige Verschiebung um etwa 10 cm^{-1} der $\nu(CO)$ -Absorptionen zu tieferen Wellenzahlen, bzw. der $\nu(NH)$ -Absorptionen um etwa 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen, zu beobachten (vgl. Abb. 5 und Abb. 10). Bei den bmab-Komplexen war vor allem zu untersuchen, welchen Einfluß der Einbau zweier Methylgruppen in die Ethylenbrücke des Liganden auf Reaktivität, Stabilität und Löslichkeit der Komplexe ausübt. Im chemischen Verhalten ist bei den synthetisierten Ru-bmab-Komplexen praktisch kein Unterschied festzustellen.

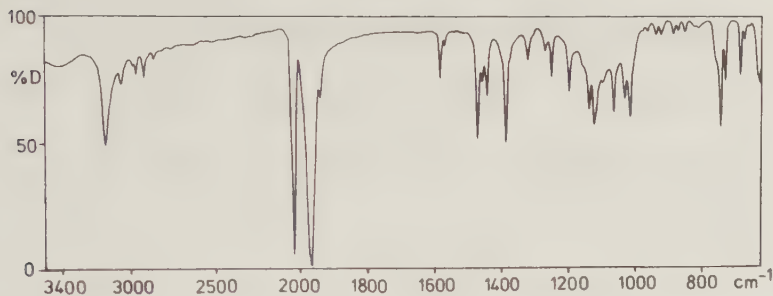
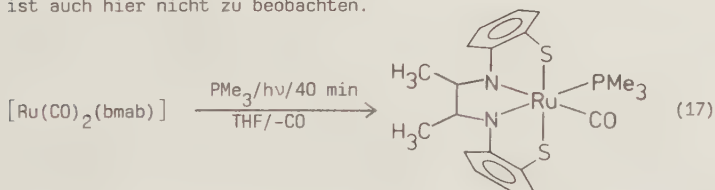


Abb. 10 IR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmab})]$ in KBr

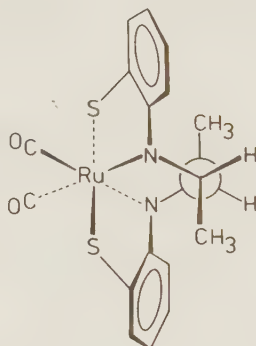
Bei der Bestrahlungsreaktion von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmab})]$ mit PMe_3 in THF nach Gl. 17 ist weder bei der Reaktionszeit noch beim Reaktionsverlauf ein Unterschied gegenüber der entsprechenden Reaktion mit $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ festzustellen. Eine Spaltung des Schwefelliganden ist auch hier nicht zu beobachten.



Die Löslichkeit der bmab-Komplexe ist in nahezu allen Lösungsmitteln, einschließlich MeOH etwas besser als bei den entsprechenden bmae-Komplexen. Selbst in Toluol oder Et_2O ist $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmab})]$ noch mäßig löslich, während $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in diesen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist.

Während bei bmae-Komplexen die Konfiguration an den beiden chiralen N-Atomen durch die Geometrie des Gesamtmoleküls gleich sein muß, und somit nur optische Isomerie möglich ist, muß bei Komplexen des Liganden bmab- H_2 die Möglichkeit der Bildung von Diastereomeren in Betracht gezogen werden. Modellbetrachtungen ergeben dabei, daß in diesem Fall der Komplex mit axialer Stellung der beiden Methylgruppen in der Ethylenbrücke aus sterischen Gründen bevorzugt sein sollte (Abb. 11).

Abb. 11 Vermutete Anordnung
der Methylgruppen
in $[Ru(CO)_2(bmab)]$



Während das 1H -NMR-Spektrum von $[Ru(CO)_2(bmab)]$ keine Entscheidung über das Auftreten von Stereoisomeren zuläßt, zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum nur Signale, die sich einer einzigen Verbindung zuordnen lassen (Abb. 12). Bei Diastereomeren wären jedoch zwei Signale für die C-Atome der Methylgruppen zu erwarten. Es wird möglicherweise nur das stabilste Isomere gebildet.

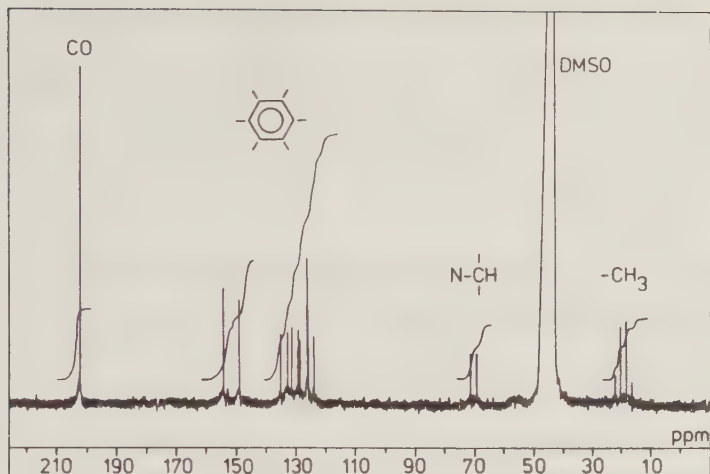
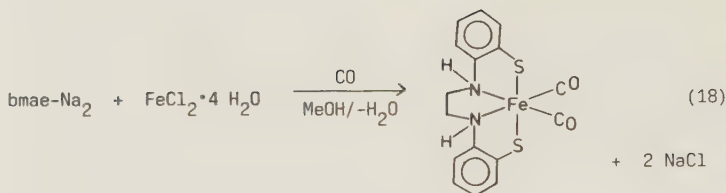


Abb. 12 ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmab})]$ in d_6 -DMSO

2.2.5. Synthese und Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$

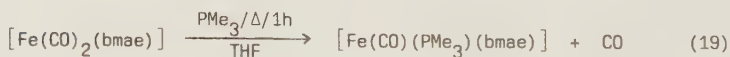
Die synthetisierten Ru-bmae-Komplexe haben sich mit Ausnahme der Bestrahlungsreaktionen als außerordentlich reaktionsinert erwiesen. Von den entsprechenden Fe-Komplexen ist nach bisherigen Erfahrungen eine wesentlich größere Reaktivität, aber auch eine größere Labilität zu erwarten (vgl. Ru- und Fe-Komplexe mit Thioether-Thio-
lat-Liganden z.B. [24][31]). Als Koliganden bieten sich zunächst auch hier CO, PMe_3 und PPh_3 an.

Beim Zutropfen einer methanolischen FeCl_2 -Lösung zu bmae-Na_2 in MeOH unter gleichzeitigem Einleiten von CO fällt $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in Form von hellroten, feinen Nadeln aus (Gl. 18).



$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ löst sich mit tieferer Farbe gut in THF und DMSO. In Aceton, CH_2Cl_2 , CH_3CN und MeOH ist es nur mäßig löslich und in den unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden liegen bei 2030 und 1965 cm^{-1} und zeigen somit keine deutliche Verschiebung zu dem entsprechenden Ru-Komplex oder zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ [32]. Die intensive $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei 3095 cm^{-1} liegt nur bei geringfügig höherer Wellenzahl als die $\nu(\text{NH})$ -Absorption des $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ (3080 cm^{-1}).

Beim Kochen in THF oder MeOH werden die beiden CO-Gruppen nach etwa 2 h vollständig abgespalten. Der dabei ausgefallene, beige-braune Feststoff kann als $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ identifiziert werden. Weder in Lösung noch beim ausgefallenen Feststoff wird hierbei das Auftreten einer Monocarbonylspezies wie z.B. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{bmae})]_2$ beobachtet. Setzt man $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit einem Überschuß an PMe_3 in siedendem THF nach Gl. 19 um, ist im IR-Spektrum der Lösung die Abnahme der beiden $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2020 und 1965 cm^{-1} und das Auftreten einer neuen $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1925 cm^{-1} zu beobachten.



Die Lösung färbt sich dabei langsam von tiefrot nach grün um.

Nach 1 h sind die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ vollständig verschwunden. $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ kann durch Überschichten mit Petrolether ausgefällt werden. Die Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ läßt sich bequemer in MeOH durchführen, da das Produkt hier sofort in Form feiner, roter Kristalle, analysenrein anfällt. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ aus $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ stellt die Abspaltung des CO durch UV-Bestrahlung nach Gl. 20 dar.



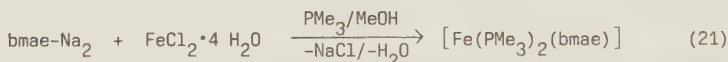
Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels läßt sich durch Einengen einer vorher filtrierten, methanolischen Lösung das Produkt auch hier analysenrein und in guter Ausbeute erhalten. Eine Zersetzung des Liganden durch Bestrahlung ist nicht festzustellen. Die wesentlich kürzere Reaktionszeit von nur 15 min gegenüber 40 min bei der entsprechenden Reaktion am Ru-Zentrum zeigt ebenfalls die höhere Reaktivität der Fe-Verbindung. Bei längerer Bestrahlungsdauer wird auch am Fe-Zentrum das zweite CO nur sehr langsam abgespalten.

PPh_3 -Komplexe konnten am Fe-dttd-Gerüst bislang nicht synthetisiert werden [33]. Es wurde daher versucht, analog zu Gl. 20 einen PPh_3 -Komplex aus $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ zu erhalten. Die Reaktion erfordert ebenso wie bei $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ eine erheblich längere Bestrahlungsdauer als die entsprechende Umsetzung mit PMe_3 . Auch nach 5 h Bestrahlung sind neben der $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1925 cm^{-1} im

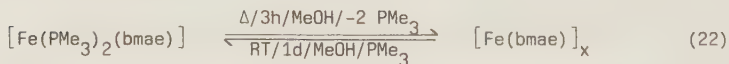
IR-Spektrum noch die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der Dicarbonylverbindung zu sehen. Der nach Abkondensieren des THF und Waschen mit MeOH und Petrolether erhaltene, grüne Feststoff läßt sich IR-spektroskopisch durch Vergleich mit $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$ als $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$ identifizieren.

2.2.6. Synthese und Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$

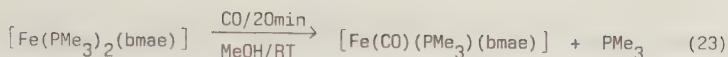
$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ wird in analoger Weise zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ nach Gl. 21 erhalten.



$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ ist gut löslich in CH_2Cl_2 und THF, in allen anderen Lösungsmitteln nur mäßig löslich bis unlöslich. Beim Kochen in MeOH wird langsam PMe_3 abgespalten, wobei beigegelbes $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ ausfällt. Durch erneute Zugabe von PMe_3 kann das Phosphin wieder angelagert werden (Gl. 22).

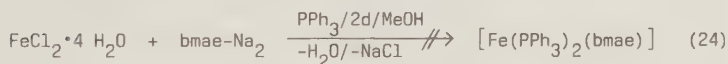


Leitet man in eine methanolische Suspension von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ CO ein, schlägt die Farbe nach wenigen Minuten von grün nach blaugrün um. Abfiltrieren und Nachwaschen mit MeOH liefern analysenreines, graugrünes $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ (Gl. 23). Längeres Einleiten von CO führt zu keiner weiteren Abspaltung von PMe_3 .



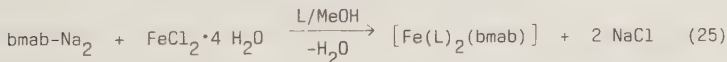
Sowohl die thermische und photolytische Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit PMe_3 als auch die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ mit CO bleiben auf der Stufe des $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ stehen. Weitere Umsetzung erfordert hierbei in jedem Fall eine sehr lange Reaktionsdauer und drastische Bedingungen. Auffällig ist in diesem Zusammenhang die thermische Belastbarkeit des gemischten PMe_3 -CO-Komplexes bei seiner Synthese (Gl. 19), während $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ und $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ unter diesen Bedingungen CO bzw. PMe_3 verlieren.

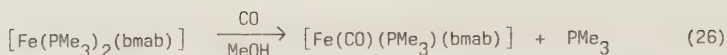
$[\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ ist auf die für $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ beschriebene Weise nicht zugänglich. Bei der Umsetzung nach Gl. 24 ist beim isolierten, beigebraunen Feststoff IR-spektroskopisch keine Anlagerung von PPh_3 festzustellen.



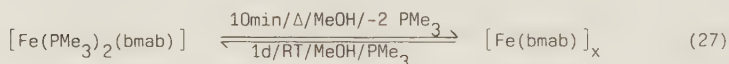
2.2.7. Eisen(II)-Komplexe des 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan

Die Carbonyl- und Trimethylphosphinkomplexe mit dem Liganden bmab-H_2 können in ähnlicher Weise wie die entsprechenden bmae- Komplexe nach Gl. 25 und 26 dargestellt werden.





Die Komplexe fallen dabei direkt aus der methanolischen Reaktionslösung aus und können durch Waschen mit MeOH und Trocknen im Vakuum analysenrein erhalten werden. Bei der Synthese von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmab})]$ ist es günstiger, mit methanolischer PMe_3 -Lösung zu waschen, da die Verbindung sehr leicht PMe_3 abgibt. Schon beim Abkondensieren des Lösungsmittels, besonders aber beim Kochen ist die Bildung von beigegebem $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ zu beobachten. Durch Zugabe von PMe_3 und Rühren bei Raumtemperatur läßt sich das $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmab})]$ zurückerhalten (Gl. 27).



Bei $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmab})]$ ist diese Labilität nicht und bei $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmab})]$ nur in geringerem Maße, z.B. bei der Zersetzlichkeit in CH_2Cl_2 , festzustellen. Das Verhalten von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmab})]$ steht hierbei in deutlichem Gegensatz zu $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$, das seine PMe_3 -Gruppen erst nach mehreren Stunden Kochen verliert. Die Löslichkeit der Fe-bmab-Komplexe ist, ähnlich wie bei den Ru-Komplexen, in nahezu allen Lösungsmitteln besser als bei den bmae-Komplexen. Während bei den $\nu(\text{CO})$ -Banden nur geringe Unterschiede zu den bmae-Komplexen zu beobachten sind, treten bei den $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen deutliche Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen auf; so liegt z.B. die $\nu(\text{NH})$ -Bande von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmab})]$ bei 3155 cm^{-1} gegenüber 3095 cm^{-1} von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$.

2.2.8. Ausgewählte spektroskopische Daten der bmae- und bmab-Komplexe

Tab. 2 IR- und NMR-Daten der Ru-Komplexe des bmae²⁻ und des bmab²⁻

Komplex	IR in KBr [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [ppm]	¹³ C-NMR [ppm]
[Ru(CO) ₂ (bmae)]	ν(CO) 2050 1975 ν(NH) 3080	2,6-3,2(m,4,C ₂ H ₄) ^a 6,8-7,3(m,8,C ₆ H ₄) 7,9(2,NH)	
[Ru(PMe ₃) ₂ (bmae)]	ν(NH) 3160	1,0-1,2(m,18,PMe ₃) ^a 2,5-3,2(m,4,C ₂ H ₄) 6,4-7,3(m,10,C ₆ H ₄ +NH)	
[Ru(CO)(PMe ₃)(bmae)]	ν(CO) 1930 ν(NH) 3095	1,2(d,9,PMe ₃) ^{a,c} 2,5-3,3(m,4,C ₂ H ₄) 6,7-7,4(m,10,C ₆ H ₄ +NH)	
[Ru(CO)(PPh ₃)(bmae)]	ν(CO) 1935 ν(NH) 3145 3265	2,35 u. 3,2(m,4,C ₂ H ₄) ^a 5,0 u. 6,45-7,8 (m,25,arom. H + NH)	
[Ru(PPh ₃) ₂ (bmae)]	ν(NH) 3230	2,3 u. 3,45(4,C ₂ H ₄) ^b 4,5(2,NH) 6,1-7,6(m,arom. H)	57(t,C ₂ H ₄) ^b 119-138(m,arom. CH) 148 u. 154 (arom. CS bzw. CN)
[Ru(CO) ₂ (bmab)]	ν(CO) 2035 1965 ν(NH) 3140	1,05(6,CH ₃) ^a 3,1-3,6(m,2,C ₂ H ₂) 6,8-7,3(m,8,C ₆ H ₄) 7,45(2,NH)	18(q,2,CH ₃) ^a 69(d,2,C ₂ H ₂) 123-135(m,8,arom. CH) 148 u. 154 (4,arom. CS bzw. CN)
[Ru(PMe ₃) ₂ (bmab)]	ν(NH) 3185	1,1(m,24,CH ₃ +PMe ₃) ^a 2,95 u. 3,8(2,C ₂ H ₂) 5,7(2,NH) 6,55-7,25(m,8,C ₆ H ₄)	22(m,CH ₃ +PMe ₃) ^a 63 u. 67(d,C ₂ H ₂) 120-160(m,arom. C)
[Ru(CO)(PMe ₃)(bmab)]	ν(CO) 1930 ν(NH) 3155	1,2(m,15,CH ₃ +PMe ₃) ^a 2,9-4,1(m,2,C ₂ H ₂) 6,3-7,3(m,10,C ₆ H ₄ +NH)	

a) in d₆-DMSO b) in d₂-CH₂Cl₂ c) J_{PCH₃} = 10 Hz

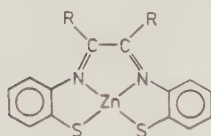
Tab. 3 IR- und ^1H -NMR-Daten der Eisen(II)-Komplexe des bmae- H_2
und bmae- H_2 mit den Koliganden CO und PMe_3

Komplex	IR in KBr [cm^{-1}]	^1H -NMR [ppm]
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$	$\nu(\text{CO})$ 2030 1965 $\nu(\text{NH})$ 3095	2,6-3,3(m,4, C_2H_4) 6,8-7,4(m,8, C_6H_4) 7,9(2,NH) ^a
$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$	$\nu(\text{CO})$ 1920 $\nu(\text{NH})$ 3100	1,35(d,9, PMe_3) 2,9 u. 3,5(4, C_2H_4) 4,7-5,9(breit,2,NH) 6,7-7,55(m,8, C_6H_4) ^{b,c}
$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$	$\nu(\text{NH})$ 3200	1,25(18, PMe_3) 2,8 u. 3,4(4, C_2H_4) 5,1(breit,2,NH) 6,7-7,5(m,8, C_6H_4) ^b
$[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmab})]$	$\nu(\text{CO})$ 2025 1970 $\nu(\text{NH})$ 3155	1,3(m,6, CH_3) 3,4(m,2, C_2H_2) 4,8(breit,2,NH) 6,8-7,45(m,8, C_6H_4) ^b
$[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmab})]$	$\nu(\text{CO})$ 1925 $\nu(\text{NH})$ 3165	0,95-1,3(m,15, CH_3+PMe_3) 3,1(m,2, C_2H_2) 6,7-7,5(m,10, $\text{C}_6\text{H}_4+\text{NH}$) ^a
$[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmab})]$	$\nu(\text{NH})$ 3195	1,05-1,6(m,24, CH_3+PMe_3) 3,25(m,2, C_2H_2) 4,45 u. 4,6(breit,2,NH) 6,7-7,5(m,8, C_6H_4) ^a

a) in d_6 -DMSO b) in d_2 - CH_2Cl_2 c) $J_{\text{PCH}_3} = 9 \text{ Hz}$

2.3. Synthese von bmae-H₂ und bmab-H₂ am Fe(II)-Zentrum

Der bisher bekannte Syntheseweg von bmae-H₂ und bmab-H₂ führt zunächst über eine "Schiffbasenkondensation" von zwei Molekülen 2-Mercaptoanilin mit Glyoxal bzw. Diacetyl und anschließender Umsetzung mit Zn(CH₃COO)₂·5 H₂O zu [Zn(gma)] bzw. [Zn(dma)] [34].



R = H : [Zn(gma)] (gma = Glyoxal-
bis(2-mercapto-anil))
R = CH₃ : [Zn(dma)] (dma = Diacetyl-
bis(2-mercapto-anil))

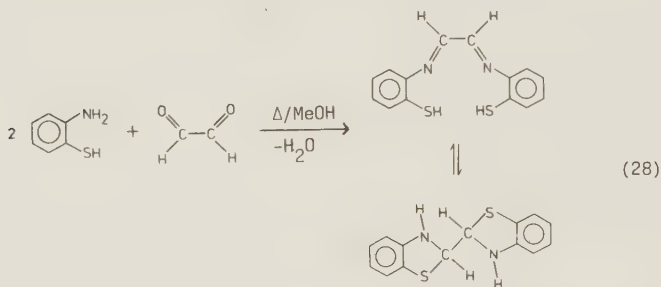
Anschließende Hydrierung mit NaBH₄ in EtOH und DMF führt zu [Zn(bmae)] bzw. [Zn(bmab)]. Durch Abspaltung mit NaOH in DMF kann der freie Ligand erhalten werden [35].

Da mehrstufige Ligandensynthesen dieser Art immer mühsam und zeitaufwendig sind, wurde versucht, die Liganden direkt am Fe-Zentrum in ähnlicher Weise wie bei der beschriebenen Synthese zu erhalten. Hierbei ist vor allem ein direkter Zugang zu der Fe-bmae-Einheit ohne vorherige Ligandenisolierung von Interesse. Eine anschließende Ligandenabspaltung führt möglicherweise zu einer schnelleren Ligandensynthese mit eventuell auch besserer Ausbeute.

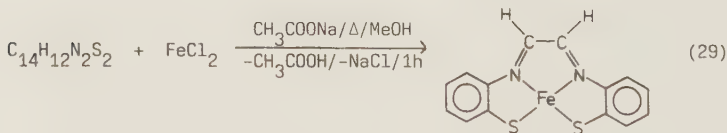
2.3.1. Synthese von [Fe(bmae)]_x

Bei der Synthese von [Fe(bmae)]_x wurde zunächst der gleiche Weg

wie bei [Zn(bmae)] beschrieben. Durch Umsetzung von 2-Mercaptoanilin mit Glyoxal nach Gl. 28 wird zunächst die "Schiffsche Base", die in freier Form im Gleichgewicht mit dem Thiazolin (Mercaptoanil-Thiazolinyll-Umlagerung) [34] vorliegt, erhalten.



Durch Umsetzung mit FeCl_2 in gepuffertem Medium nach Gl. 29 wird das Gleichgewicht auf die Seite der "Schiffschen Base" verschoben, wobei unlösliches, schwarzes [Fe(gma)] ausfällt.



[Fe(gma)] wurde in ähnlicher Weise bereits dargestellt [36]. Die Verbindung ist in sämtlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich. Eine Anlagerung von CO, z.B. zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{gma})]$, ist nicht möglich.

Bei der Umsetzung von [Fe(gma)] mit einem Überschuß an NaBH_4 in EtOH färbt sich die zunächst schwarze Suspension langsam goldgelb. Das analysenreine $[\text{Fe(bmae)}]_x$ kann durch Filtration und Auswaschen

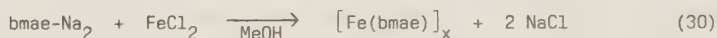
mit MeOH in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden. Der relativ schnelle und glatte Reaktionsverlauf der Hydrierung am Fe-Zentrum stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber der aufwendigeren bmae-Synthese am Zink dar.

$[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ erweist sich im Gegensatz zu dem entsprechenden Zinkkomplex als außerordentlich luftempfindlich. Bei Luftzutritt verfärbt sich $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ sowohl als Feststoff als auch in Suspension sehr rasch nach tiefblau. Die Verbindung ist in nahezu allen Lösungsmitteln unlöslich. Lediglich in DMSO und DMF löst sich $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$. Anhand der roten Farbe der Lösungen in DMSO und DMF kann die Löslichkeit auf die Ausbildung von Solvatkomplexen zurückgeführt werden. Die Größe x in $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ ließ sich bislang nicht exakt festlegen. Im EI-Massenspektrum werden sowohl Peaks bei $m/e = 326$, 328 und 330 , als auch bei $m/e = 652$ beobachtet. Die intensivsten Peaks im FD-Massenspektrum liegen ebenfalls bei $m/e = 652$, allerdings sind bis hinauf zu $m/e = 660$ noch deutliche Signale zu sehen. Die Masse von 330 entspricht dem einkernigen $[\text{Fe}(\text{bmae})]$, ist aber ebenso als Fragment eines zweikernigen oder polymeren Komplexes zu deuten. Der intensitätsschwache Peak im Bereich von $m/e = 660$ läßt keine Entscheidung über das Vorliegen eines zweikernigen Komplexes zu. Auffallend ist jedoch die große Intensität des Signales bei $m/e = 652$, das zum Teil auch in anderen Fe-bmae-Komplexen zu beobachten ist. Es läßt sich zwar einem zweikernigen Fe-gma-Komplex zuordnen, die Entstehung des Signals bleibt jedoch unklar.

Ein ^1H -NMR-Spektrum konnte von der paramagnetischen Substanz nicht erhalten werden. Das magnetische Moment (Gouy-Waage, 295 K)

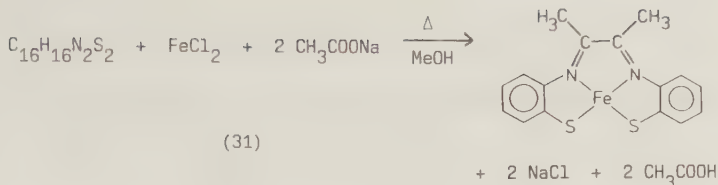
beträgt $\mu_{\text{eff.}} = 5,12$ B.M. Der Wert entspricht einem typischen Wert für ein "high spin"-Fe(II)-Zentrum [37]. Bei dem röntgenstruktur-analytisch als Thiolat-verbrückt, zweikernig bestimmten Komplex $[\text{Fe}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{S})]_2$ wurde ein wesentlich geringeres magnetisches Moment von nur 3,4 B.M. gefunden [38].

Um sicher sein zu können, $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ synthetisiert zu haben, wurde die Verbindung auch direkt aus Fe^{2+} und bmae^{2-} nach Gl. 30 dargestellt. Das dabei erhaltene Produkt ist sowohl elementaranalytisch als auch IR-spektroskopisch identisch zu dem aus $[\text{Fe}(\text{gma})]$ gewonnenen $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$.



2.3.2. Versuch zur Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$

Die Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ nach der in 2.3.1. beschriebenen Methode stellt einen relativ bequemen Zugang zu dem vierzähligen Thiolat-Amin-Liganden bmae^{2-} dar. Es war daher naheliegend, die Synthese auch auf andere, ähnliche Liganden oder auf andere Metalle auszudehnen. Überraschenderweise läuft die entsprechende Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ nicht in der selben Weise ab. $[\text{Fe}(\text{dma})]$ kann zunächst noch in guter Ausbeute, wenn auch nicht analysenrein nach Gl. 31 als schwarzer, mikrokristalliner Feststoff erhalten werden.

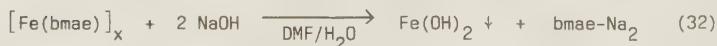


Der zweite Schritt, die Hydrierung mit NaBH_4 in EtOH, liefert bei gleicher Reaktionsführung nur relativ geringe Mengen an beige-braunem Feststoff, der noch stark verunreinigtes $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ darstellt. Durch Einengen des Lösungsmittelvolumens läßt sich weiteres $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ erhalten. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt liegt jedoch deutlich unter 50 %. Weitere Reinigung des Produktes führt wiederum zu deutlichen Substanzverlusten, so daß die Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ auf diesem Weg nicht lohnend erscheint. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf bei $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ und $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ ist offensichtlich auf unterschiedliche Löslichkeit der beiden Verbindungen, bzw. der Zwischenstufen bei der Hydrierung, zurückzuführen. Während das unlösliche $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ sofort ausfällt und die Schwerlöslichkeit ein gründliches Auswaschen der Substanz erlaubt, kann $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ nur mühsam aus der Reaktionslösung isoliert werden.

Weitere Versuche, auf ähnliche Weise, unter gleichzeitiger Reduktion von Ru(III) zu Ru(II), aus $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ zu $[\text{Ru}(\text{bmae})]_x$ oder $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ zu gelangen, führten ebenfalls nur zu unsauberen Produkten in sehr geringer Ausbeute. Auch in diesem Fall erweist sich die vorherige Isolierung des Liganden und anschließende Umsetzung mit einem definierten Ru(II)-Komplex als günstiger.

2.3.3. Abspaltung des Liganden aus $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$

Bei der Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ war es nicht nur Ziel, eine vielseitige Ausgangsverbindung für Fe-Komplexe zu erhalten, sondern auch eine günstigere Synthese für den freien Liganden zu finden. Nachdem $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ gegenüber dem bekannten $[\text{Zn}(\text{bmae})]$ relativ bequem und in sehr guter Ausbeute zu erhalten war, sollte nun nach einer Methode zur Abspaltung und Isolierung von bmae-H_2 gesucht werden. Als eine Möglichkeit bietet sich die zur bekannten bmae-H_2 -Synthese ^[35] analoge Abspaltung mit NaOH in DMF nach Gl. 32 an.



Die Reaktion ließ sich auch in der gewünschten Weise durchführen. Nach Aufarbeiten nach der üblichen organischen Methode (vgl. Ligandensynthese über $[\text{Zn}(\text{bmae})]$ ^[35]) wurde der Ligand in guter Ausbeute analysenrein erhalten.

Einige Thiolatliganden konnten bisher auch mit HCl aus ihren Komplexen abgetrennt werden ^[15]. Die Abspaltung mit HCl in THF nach Gl. 33 stellt einen direkteren Weg zu bmae-H_2 dar.

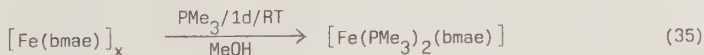
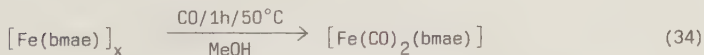


Ein möglicher Nachteil dieser Abspaltung ist jedoch das Fehlen zweier zusätzlicher Reinigungsschritte, die bei der Umsetzung mit NaOH durch das Abfiltrieren von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und das "Umsalzen"

des Liganden erreicht werden. Das bei der Umsetzung gemäß Gl. 33 nach dem Abkondensieren des THF, Extraktion mit $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$, Waschen mit NaHCO_3 -Lösung sowie reinem H_2O , Trocknen über Na_2SO_4 und Abkondensieren des Lösungsmittels erhaltene Produkt konnte zwar nicht zur Kristallisation gebracht werden, erwies sich aber elementaranalytisch und ^1H -NMR-spektroskopisch als ausreichend sauber.

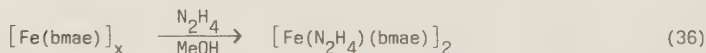
2.3.4. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit kleinen Molekülen

$[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ stellt in jedem Fall, auch wenn es zwei- oder mehrkernig vorliegt, eine koordinativ ungesättigte Verbindung dar. Es sollte daher möglich sein, ein oder zwei weitere Liganden anzulagern. Die gute Reaktivität von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ zeigt sich schon in der großen Luftempfindlichkeit. Zunächst wurde versucht, durch Umsetzung mit CO und PMe_3 nach Gl. 34 und 35 zu dem schon vorher synthetisierten Dicarbonyl- bzw. dem Bis-Trimethylphosphinkomplex (vgl. Kap. 2.2.5. und 2.2.6.) zu gelangen. Die Umsetzungen in MeOH zu $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ und $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ verlaufen zwar glatt und führen zu analysenreinen Produkten, erfordern jedoch, um vollständig abzureagieren, höhere Temperaturen oder längere Reaktionszeiten als erwartet.



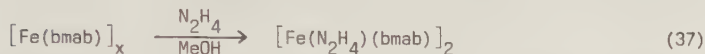
$[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ ist jedoch nicht so reaktiv, daß es mit allen potentiellen Liganden reagiert. Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit einem Überschuß an PPh_3 in MeOH ist keine Komplexierung von einem oder zwei Phosphinliganden zu beobachten.

Im Rahmen der Suche nach Modellsustanzen der Nitrogenase ist vor allem die Synthese von Komplexen mit kleinen, stickstoffhaltigen Molekülen wie N_2H_4 , NO, aber auch N_3^- von Interesse. Setzt man $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ in methanolischer Suspension mit einem Überschuß an N_2H_4 nach Gl. 36 um, färbt sich die zunächst goldgelbe Suspension langsam weiß.



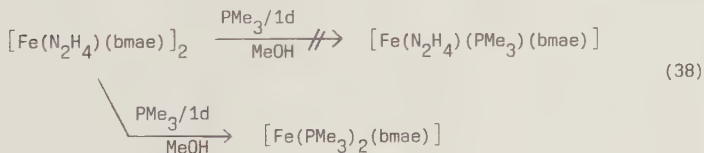
Der isolierte, weiße Feststoff läßt sich elementaranalytisch als $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{bmae})]_2$ identifizieren. Im IR-Spektrum sind die beiden $\delta(\text{NH})$ -Absorptionen bei 1585 und 1575 cm^{-1} die intensivsten Banden. Die $\nu(\text{NH})$ -Banden im Bereich von 3230 und 3120 cm^{-1} sind wegen der schlechten Auflösung und der Überlagerung mit den $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen des Liganden nicht zuzuordnen. Eine weitere Strukturaufklärung der Verbindung war nicht möglich, da die Substanz in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und kein Massenspektrum erhalten werden konnte. Es läßt sich daher nur vermuten, daß es sich um einen zweikernigen, hydrazinverbrückten Komplex, ähnlich wie der aus dem ebenfalls koordinativ ungesättigten $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^-$ erhaltene Komplex $[\mu\text{-N}_2\text{H}_4\{\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2\}]^{2-}$ [39], handelt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß ein Thiolat-verbrückter Komplex mit

endständigem N_2H_4 vorliegt. Um eventuell zu einem besser löslichen und damit leichter charakterisierbaren Komplex zu gelangen, wurde die analoge Umsetzung auch mit $[Fe(bmab)]_x$ durchgeführt (Gl.37).



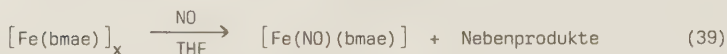
Auch bei dieser Umsetzung wird ein weißer Feststoff der Zusammensetzung $[Fe(N_2H_4)(bmab)]_2$ erhalten. Die Verbindung ist jedoch nur unwesentlich besser löslich in DMSO als $[Fe(N_2H_4)(bmae)]_2$, so daß auch hier keine weitere Strukturaufklärung möglich ist

Beide Verbindungen sind außerordentlich luftempfindlich. Bei Luftzutritt, auch bei der trockenen Substanz, färben sich die zunächst weißen Verbindungen sehr rasch dunkelblau. Um die möglicherweise noch zur Verfügung stehende, sechste Koordinationsstelle am Fe-Zentrum zu besetzen, wurde $[Fe(N_2H_4)(bmae)]_2$ mit einem Überschuß an PMe_3 umgesetzt. Es konnte jedoch nicht der gewünschte Monophosphinkomplex erhalten werden. Die Reaktion nach Gl. 38 führt vielmehr zu dem schon bekannten $[Fe(PMe_3)_2(bmae)]$.



Ausgehend von $[Fe(bmae)]_x$ sollte es möglich sein, durch Umsetzung mit NO oder NOPF₆ die Mononitrosylkomplexe $[Fe(NO)(bmae)]$

bzw. $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]\text{PF}_6$ zu synthetisieren [39]. Setzt man $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit einer möglichst geringen Menge NO nach Gl. 39 um, beobachtet man zunächst ein langsames Auflösen des goldgelben Feststoffes und die Bildung einer tiefroten Lösung.



Das IR-Spektrum der Lösung weist je nach Gasmenge und Einleitdauer in wechselndem Verhältnis drei $\nu(\text{NO})$ -Banden bei 1770, 1745 und eine intensitätsschwächere bei 1720 cm^{-1} auf (Abb. 13). Längeres Einleiten von NO führt zu Gelbfärbung und Trübung der Reaktionslösung und damit zu Oxidation und Ausfallen von gelbem Disulfid.

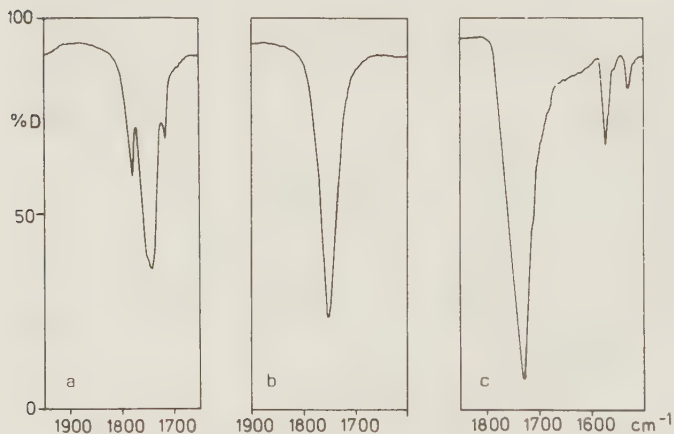


Abb. 13 IR-Spektren bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit NO

a) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x + \text{NO}$ in THF b) $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]$ in THF

c) $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]$ in KBr

Aus der nach Gl. 39 erhaltenen, roten Lösung wird $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]$ durch Zutropfen von Petrolether ausgefällt. Verunreinigtes $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]$ kann entweder durch Einengen aus reichlich MeOH oder durch nochmaliges Ausfällen mit Petrolether aus einer THF-Lösung weiter gereinigt werden. $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]$ ist ein intensiv rotviolett gefärbter Feststoff, der im KBr-IR-Spektrum eine sehr starke $\nu(\text{NO})$ -Bande bei 1730 cm^{-1} (Abb. 13) und eine breite $\nu(\text{NH})$ -Bande mit Maximum bei 3090 cm^{-1} aufweist. Die Substanz ist gut löslich in DMSO und THF, in den anderen Lösungsmitteln mäßig löslich bis unlöslich. Beim Versuch, ein ^1H -NMR-Spektrum aufzunehmen, erwies sich die Verbindung als paramagnetisch. Im FD-Massenspektrum treten sowohl der M^+ -Peak bei $m/e = 360$ als auch der Peak für das $[\text{Fe}(\text{bmae})]$ -Fragment bei $m/e = 330$ auf. Die Lage der $\nu(\text{NO})$ -Schwingung bei 1730 cm^{-1} läßt auf eine weitgehend lineare Anordnung der NO-Gruppe schließen (vgl. Struktur von $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]$ [40]).

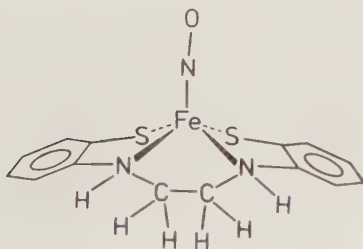


Abb. 14 Strukturvorschlag für $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]$

Bei der Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit NO^+ nach Gl. 40 wurde ebenfalls die Bildung eines Nitrosylkomplexes erwartet.

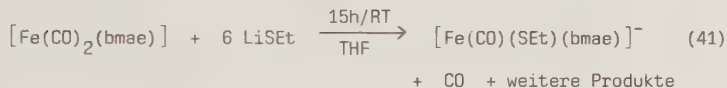


Weder im IR-Spektrum noch anhand des isolierten Feststoffes konnten Hinweise auf ein tatsächliches Entstehen eines NO^+ -Komplexes gefunden werden. Als Produkte dieser Reaktion wurden lediglich $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{bmae})]$ in geringer Menge und das gelbe Disulfid $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2)_x$ als Oxidationsprodukt identifiziert. Auch die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit NET_4N_3 in MeOH führte nicht zum gewünschten Azidokomplex. Ebenso wie bei PPh_3 tritt hierbei keine Reaktion ein.

2.3.5. Umsetzungen von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit Reduktionsmitteln

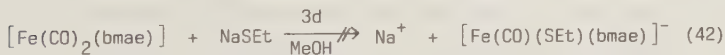
Bei Umsetzungen von Thioetherkomplexen unter reduzierenden Bedingungen wurden in vielen Fällen Schwefel-Desalkylierungs-Reaktionen beobachtet. Reaktionen dieser Art sind unerwünscht, da sie z.B. keine Reduktion des Metallzentrums oder die Komplexierung der entsprechenden Moleküle zulassen. So reagiert z.B. LiSEt mit $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ nicht als Nucleophil, sondern unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)_2]^{2-}$ und EtS-SEt als Reduktionsmittel [11]. Ersetzt man die Thioetherfunktion des dttd-Liganden durch eine Aminogruppe, sollte einerseits wegen der größeren Stabilität der C-N-Bindung,

andererseits auch wegen der geringeren Stabilität möglicher Folgeprodukte eine Spaltung des Liganden erschwert sein. Um zu prüfen, ob in $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ bei der Umsetzung mit Reduktionsmitteln der Ligand unersetzt erhalten bleibt, wurde zunächst ebenso wie bei der Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ mit einem Überschuß an LiSEt in THF gearbeitet (Gl. 41). Als Reaktionen können hierbei einerseits Substitutionen zu $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{SEt})(\text{bmae})]^-$ oder $[\text{Fe}(\text{SEt})_2(\text{bmae})]^{2-}$, andererseits nucleophiler Angriff auf die CO-Gruppe wie z.B. bei LiPh an $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{dttd})]$ [33] oder aber auch eine Reduktion des Metallzentrums erwartet werden.



Die Umsetzung nach Gl. 41 lieferte jedoch nur in geringen Mengen $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{SEt})(\text{bmae})]^-$, das als PPh_4^+ -Salz aus MeOH ausgefällt und IR-spektroskopisch ($\nu(\text{CO})$ bei 1930 cm^{-1}) und elementaranalytisch charakterisiert wurde. Die daneben noch entstandenen Produkte ließen sich nicht identifizieren.

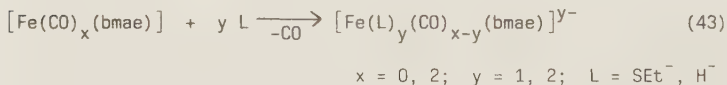
Um $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{SEt})(\text{bmae})]^-$ gezielt synthetisieren und genauer charakterisieren zu können, wurde die Umsetzung nach Gl. 42 in MeOH mit stöchiometrischer Menge EtS^- durchgeführt.



In diesem Fall konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden.

Substitutionsreaktionen spielen offensichtlich bei diesen Umsetzungen nur eine untergeordnete Rolle. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Reaktion von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit EtS^- gefunden. Auch hier ließen sich keine weiteren Aussagen über den Reaktionsverlauf und die entstandenen Produkte treffen.

Um zunächst eindeutig entscheiden zu können, ob Substitutionen oder Reduktion vorherrschen, wurden entsprechende Versuche auch mit LiBEt_3H in THF und Natrium in flüssigem NH_3 durchgeführt. In beiden Fällen sind die Reaktionsprodukte nach Aufarbeitung in MeOH und nach Zugabe von PPh_4Br IR-spektroskopisch identisch zu den mit LiSEt erhaltenen Verbindungen. Substitutionsreaktionen gemäß Gl. 43 erscheinen daher zumindest als Hauptreaktionen unwahrscheinlich.



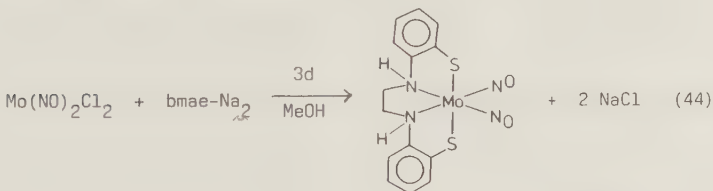
Da offensichtlich in allen Fällen Reduktionsreaktionen oder möglicherweise auch Basenreaktionen wie z.B. die Abspaltung eines Protons der Aminogruppe des Liganden ^[13] vorherrschen, aber keine charakterisierbaren Produkte isoliert werden konnten, war es wichtig zu prüfen, ob der Ligand bmae^{2-} ähnlich dem dttd^{2-} gespalten wird. Beim Einleiten von CO in die methanolische Suspension der isolierten Produkte wurde bei allen Versuchen die Rückbildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ in guten Ausbeuten beobachtet. Eine Zersetzung von bmae^{2-} , auch unter so drastischen Bedingungen wie Natrium in flüssigem NH_3 , kann daher weitgehend ausgeschlossen werden.

2.4. Umsetzungen von bmae^{2-} und bmah^{2-} mit Molybdän(II)-Verbindungen

2.4.1. Synthese von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$

Schwefel-Desalkylierungsreaktionen werden in einigen Fällen auch an Mo(II)-Zentren beobachtet. Bei diesen Reaktionen fungiert das Metall als Reduktionsmittel und es werden die entsprechenden Mo(IV)-Komplexe isoliert [11]. Bei Mo(II)-Komplexen von bmae^{2-} und bmab^{2-} konnte anhand der Ergebnisse am Fe(II)-Zentrum erwartet werden, daß die Mo(II)- bmae - bzw. die Mo(II)- bmab -Einheit stabil ist. Es wurde daher versucht, zunächst Komplexe mit den Koliganden CO, PMe_3 und NO zu synthetisieren.

Eine sehr reaktive und damit günstige Ausgangsverbindung für Mo(II)-Komplexe ist $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$. Nach Gl. 44 sollte der neutrale Dinitrosylkomplex zu erhalten sein.



Bei der Zugabe der blaßgelben Ligandensalzlösung zu der grünen Lösung des $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ schlägt die Farbe sofort nach tiefrot um. Im IR-Spektrum ist dabei eine Verschiebung der beiden $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen um etwa 25 cm^{-1} von zuerst 1785 und 1675 cm^{-1} zu 1755 und 1650 cm^{-1} zu beobachten (Abb. 15). Im Lauf von mehreren

Tagen fällt aus dieser Lösung ein beigebrauner, feinkristalliner Feststoff aus. Durch Auswaschen mit Aceton wird daraus analysenreines, orangegelbes $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ erhalten. Versuche, die Reaktionslösung relativ bald nach der Zugabe des Liganden aufzuarbeiten und die Substanz aus anderen Lösungsmitteln auszukristallisieren, führten nicht zum Erfolg. Die Natur der zunächst gebildeten, tiefrot gefärbten Nitrosylkomplexe konnte dabei nicht geklärt werden. Da das isolierte $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ in MeOH nahezu unlöslich ist, ist eine sofortige Bildung des Komplexes auszuschließen.

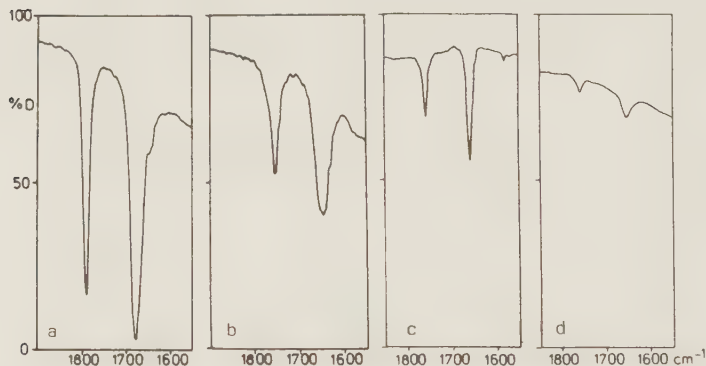


Abb. 15 IR-Spektren bei der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ mit bmae^{2-}

- a) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ in MeOH b) nach der Zugabe des bmae^{2-}
 c) $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ in THF d) $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ in MeOH

$[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ ist gut löslich nur in DMSO, in THF und DMF mäßig löslich und in den anderen Lösungsmitteln schwerlöslich bis unlöslich. Die Substanz ist sowohl als Feststoff als auch in Lösung

nur relativ gering luftempfindlich. Das IR-Spektrum des Feststoffes in KBr (Abb. 16) zeigt die $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen bei 1770 und 1655 cm^{-1} , sowie eine intensive $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei 3065 cm^{-1} .

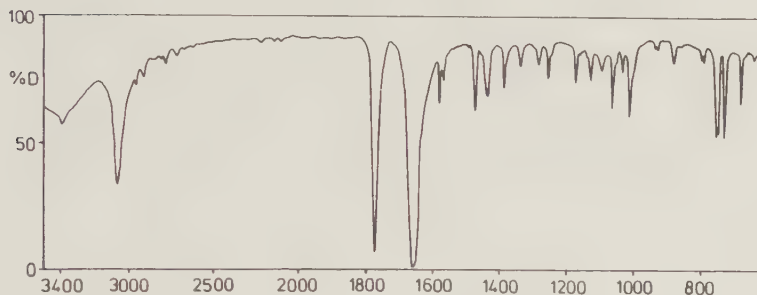


Abb. 16 IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ in KBr

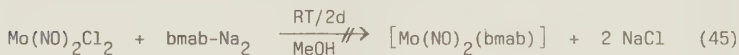
Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Signale für die C_2H_4 -Protonen bei 2,85 und 3,35 ppm, sowie das Multiplett der aromatischen Protonen bei 6,9 bis 7,35 ppm und ein Signal bei 7,9 ppm, das den NH-Protonen zugeordnet werden kann, zu beobachten. Der M^+ -Peak bei $m/e = 430$ tritt sowohl im EI- als auch im FD-Massenspektrum auf.

Bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ mit N_2H_4 wurde bei Raumtemperatur weder in MeOH noch in THF eine Reaktion beobachtet. Längeres Kochen mit einem Überschuß an N_2H_4 in THF führt zwar zu einer langsamen Abnahme der $\nu(\text{NO})$ -Banden im IR-Spektrum, ein definierter Komplex konnte jedoch nicht isoliert werden. Auch bei der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ mit PMe_3 deuten die erhaltenen IR-Spektren darauf hin, daß die Reaktion nicht in übersichtlicher

Weise als Substitution z.B. zu $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_{2/3}(\text{bmae})]$ abläuft.

2.4.2. Versuche zur Darstellung weiterer Mo(II)-Komplexe mit den Liganden bmae^{2-} und bmab^{2-} .

Während sich $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ nach zwar relativ langer Reaktionsdauer und in nur mäßiger Ausbeute isolieren ließ, gelang die analoge Synthese von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmab})]$ nach Gl. 45 nicht.



Erst durch Erhitzen der Reaktionslösung konnte in sehr geringer Menge und noch stark durch den zum Disulfid oxidierten Liganden verunreinigt, gelbes $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmab})]$ erhalten werden. Die $\nu(\text{NO})$ -Absorptionen im KBr-IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmab})]$ liegen bei 1775 und 1665 cm^{-1} , die $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3145 cm^{-1} . Eine gezielte Synthesemöglichkeit für $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmab})]$ konnte jedoch nicht gefunden werden.

Zur Synthese von weiteren Mo(II)-Komplexen mit bmae^{2-} oder bmab^{2-} wurde eine Reihe von Ausgangsverbindungen wie $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}_2]$ und $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ nach Gl. 46 mit dem vierzähligen Liganden umgesetzt.



$\text{L} = \text{CO}, \text{PMe}_3, \text{PPh}_3$; $\text{LM} = \text{MeOH}, \text{THF}$; $x = 1, 2, 3$

In keiner der Umsetzungen gemäß Gl. 46 wurde jedoch ein glatter Reaktionsverlauf und das Ausfallen der gewünschten Neutralkomplexe beobachtet. Die IR-Spektren der isolierten Produkte weisen auch nicht auf die tatsächliche Bildung dieser Verbindungen hin. Bei vielen Umsetzungen mit Mo(II)-Verbindungen wurde als Nebenprodukt gelbes Disulfid isoliert. Redoxreaktionen sind daher nicht auszuschließen.

Der langsame und unklare Reaktionsverlauf überrascht um so mehr, da die entsprechenden Reaktionen mit Thiolat-Thioether-Liganden wie z. B. dtt^{2-} sehr rasch und meist auch glatt verlaufen, wobei jedoch auf S-Desalkylierung unter gleichzeitiger Oxidation des Mo-Zentrums zu achten ist ^[11]. Die beobachteten Unterschiede können, da sterische Gründe weitgehend auszuschließen sind, nur auf den Einfluß der Aminogruppe wie z.B. einer zu langsamen Anlagerung der N-Atome an das Molybdän zurückgeführt werden. Über Mo(II)-Aminokomplexe und ihre Reaktivität ist bislang noch relativ wenig bekannt.

3. Experimenteller Teil

3.1. Allgemeines

Alle Reaktionen wurden unter N_2 als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden absolutiert, mit N_2 gesättigt und destilliert. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Umsetzungen bei Raumtemperatur durchgeführt. IR-Spektren wurden mit einem IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer der Fa. Zeiss aufgenommen, wobei Festsubstanzen als KBr-Tabletten, Lösungen in CaF_2 -Küvetten unter Kompensation der Lösungsmittelabsorptionen vermessen wurden. Die Aufnahme der 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit den Geräten JNM-PX 60 und JNM-GX 270 FT der Fa. Jeol, die der Massenspektren mit einem Varian MAT 212 Massenspektrometer. Magnetische Momente wurden auf einer Gouy-Waage mit einem Forschungsmagneten B-E10C8 der Fa. Bruker-Physik bestimmt. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W-Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau.

Die Ausgangsverbindungen wurden, sofern nicht im Handel erhältlich, nach folgenden Literaturangaben dargestellt:

$CH_3C(CH_2SH)_3$ und $CH_3C(CH_2SCH_3)_3$ [21], bmae- H_2 und bmab- H_2 [35], PMe_3 [41], $[Ru(CO)_3(THF)Cl_2]$ [42], $[Ru(PMe_3)_4Cl_2]$ [24], $[Ru(PPh_3)_2(CH_3CN)_2Cl_2]$ [43], $Mo(NO)_2Cl_2$ [44], $Mo(CO)_4Cl_2$ und $[Mo(CO)_3(PPh_3)_2Cl_2]$ [45], $[Mo(CO)_2(PMe_3)_3Cl_2]$ [11], $[Mo(PMe_3)_4Cl_2]$ [46], $[Mo(CO)_3(CH_3CN)_3]$ [47], $[Mo(THF)_3Cl_3]$ und $[Mo(THF)_2Cl_4]$ [48].

3.2. Synthesen und Reaktionen

3.2.1. Synthese von $\text{NMe}_4[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{tmme})]$

69 mg (3 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 0,15 ml (ca. 170 mg bzw. 1 mmol) tmme-H_3 versetzt. Zu der klaren, blaßgelben Lösung werden bei 0°C 228 mg (1 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$ in 30 ml MeOH getropft. Nach Zugabe von 154 mg (1 mmol) NMe_4Br wird das Lösungsmittel abkondensiert und der hellgelbe Rückstand mit $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ gewaschen. Anschließend wird mit 20 ml CH_3CN extrahiert. Nach Filtration, Abkondensieren des CH_3CN und Trocknen im HV wird $\text{NMe}_4[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{tmme})]$ als blaßgelbes Pulver erhalten. Ausbeute: 285 mg (67,2 % d. Th. bez. auf $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{NS}_3\text{Ru}$ (424,57)

Gef. : C 33,94 % ; H 4,96 % ; N 3,47 %

Ber. : C 33,95 % ; H 4,99 % ; N 3,30 %

3.2.2. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ mit tmme^{3-}

302 mg (1,8 mmol) tmme-H_3 werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 5,4 mmol NEt_4OH (3,6 ml einer 1,5 m Lösung in MeOH) versetzt und 2 h gerührt. Anschließend wird das MeOH abkondensiert und der helle, ölige Rückstand in 30 ml CH_3CN gelöst. Nach dem Abfiltrieren von wenig ungelösten Bestandteilen erhält man eine klare, farblose Lösung. Zur Herstellung der $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ -Lösung werden 475 mg (1,8 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 30 ml CH_3CN 5 h gekocht. Die Voll-

ständigkeit der Umsetzung wird IR-spektroskopisch überprüft. Beim Zutropfen der $\text{tmme}-(\text{NEt}_4)_3$ -Lösung zur hellgelben Lösung des $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ erhält man eine rotbraune Lösung, aus der nach dem Einengen auf ca. 20 ml durch Zutropfen von 60 ml Et_2O ein orangefarbener Feststoff ausgefällt wird. Der Feststoff wird abfiltriert und aus CH_3CN durch Übersichten mit Et_2O umkristallisiert. Ausbeute: 235 mg (26,9 % d. Th. bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{37}\text{H}_{69}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}_3\text{Mo}_2$ (972,01)
bzw. $(\text{NEt}_4)_3[\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2(\text{tmme})]$

Gef. : C 45,75 % ; H 7,28 % ; N 4,31 %

Ber. : C 45,72 % ; H 7,16 % ; N 4,32 %

3.2.3. Synthese von $[\text{Mo}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3\}\text{Cl}_3]$

920 mg (2,2 mmol) $[\text{Mo}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach dem Filtrieren wird die Lösung mit 0,5 ml (ca. 2,5 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_3$ versetzt und 5 h unter Rückfluß gekocht. Der dabei ausgefallene, violette Feststoff wird abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 415 mg (45,7 % d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{S}_3\text{Cl}_3\text{Mo}$ (412,69)

Gef. : C 23,35 % ; H 4,40 %

Ber. : C 23,28 % ; H 4,40 %

3.2.4. Synthese von $\text{PPh}_4[\text{Mo}(\text{tmme})_2]$

138 mg (6 mmol) Natrium werden in 40 ml MeOH gelöst und mit 0,3 ml (ca. 340 mg bzw. 2 mmol) tmme-H_3 versetzt. Anschließend werden unter Rühren in kleinen Portionen 370 mg (0,97 mmol) festes $[\text{Mo}(\text{THF})_2\text{Cl}_4]$ zugegeben. Man läßt 5 h rühren, filtriert und tropft eine Lösung von 800 mg PPh_4Br in 15 ml MeOH zu. Die dabei ausgefallenen, braunen Kristalle werden abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 240 mg

(32,2 % d. Th. bez. auf $[\text{Mo}(\text{THF})_2\text{Cl}_4]$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{S}_6\text{PMo}$ (765,91)

Gef. : C 53,45 % ; H 5,15 %

Ber. : C 53,31 % ; H 5,00 %

3.2.5. Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 280 mg (1,01 mmol) bmae-H_2 versetzt. Nach dem vollständigen Auflösen des Liganden werden 310 mg (0,95 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$ in 30 ml MeOH zugegeben. Man kocht 3 h unter Rückfluß, wobei weißes $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ ausfällt. Der Feststoff wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 320 mg

(78,1 % d. Th. bez. auf $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Ru}$ (431,48)

Gef. : C 44,60 % ; H 3,31 % ; N 6,50 %

Ber. : C 44,54 % , H 3,27 % ; N 6,49 %

Molmasse: 432 (^{102}Ru , FD-massenspektroskopisch)

3.2.6. Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$

100 mg $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ werden in 30 ml THF suspendiert und mit 0,4 ml PMe_3 versetzt. Anschließend wird bei 15°C unter leichtem N_2 -Strom bestrahlt, bis im IR-Spektrum der Lösung die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ vollständig verschwunden sind (ca. 40 min). Von der entstandenen, blaßgelben Lösung wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in MeOH gelöst. Nach Filtration und Einengen der Lösung fällt weißes $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ aus, das abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und im HV getrocknet wird. Ausbeute: 70 mg (63 % d. Th. bez. auf $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{S}_2\text{PRu}$ (479,54)

Gef. : C 45,05 % ; H 4,80 % ; N 5,81 %

Ber. : C 45,08 % ; H 4,83 % ; N 5,84 %

Molmasse: 480 (^{102}Ru , EI- und FD-massenspektroskopisch)

3.2.7. Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$

200 mg (0,46 mmol) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ und 1 g PPh_3 werden in 60 ml THF suspendiert und 2 h bei 15°C unter leichtem N_2 -Strom bestrahlt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels und Waschen mit Et_2O /Petrolether erhält man ein hellgelbes Rohprodukt (Ausbeute: 250 mg = 81,6 % d. Th.). Weitere Reinigung erfolgt durch Umfällen aus THF/MeOH. Ausbeute: 70 mg (22,9 % d. Th. bez. auf $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$)

Elementaranalyse für $C_{33}H_{29}ON_2S_2PRu$ (665,74)

Gef. : C 55,59 % ; H 4,38 % ; N 4,22 %

Ber. : C 55,53 % ; H 4,39 % ; N 4,21 %

Molmasse: 666 (^{102}Ru , EI- und FD-massenspektroskopisch)

3.2.8. Synthese von $[Ru(PMe_3)_2(bmae)]$

30 mg (1,3 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 190 mg (0,69 mmol) $bmae-H_2$ versetzt. Nach der Zugabe von 300 mg (0,63 mmol) $[Ru(PMe_3)_4Cl_2]$ wird die Lösung 3 h unter Rückfluß gekocht. Die dabei ausgefallenen, gelben Kristalle werden abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 240 mg (72,2 % d. Th. bez. auf $[Ru(PMe_3)_4Cl_2]$)

Elementaranalyse für $C_{20}H_{32}N_2S_2P_2Ru$ (527,61)

Gef. : C 45,55 % ; H 6,05 % ; N 5,29 %

Ber. : C 45,53 % ; H 6,11 % ; N 5,31 %

Molmasse: 528 (^{102}Ru , EI- und FD-massenspektroskopisch)

3.2.9. Synthese von $[Ru(PPh_3)_2(bmae)]$

60 mg (2,6 mmol) Natrium werden in 20 ml MeOH gelöst und mit 380 mg (1,38 mmol) $bmae-H_2$ versetzt. Nach der Zugabe von 1,04 g (1,34 mmol) $[Ru(PPh_3)_2(CH_3CN)_2Cl_2]$ und 40 ml Aceton wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene, gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit MeOH und mit Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 780 mg (64,7 % d. Th. bez. auf $[Ru(PPh_3)_2(CH_3CN)_2Cl_2]$)

Elementaranalyse für $C_{50}H_{44}N_2S_2P_2Ru$ (900,00)

Gef. : C 66,73 % ; H 4,93 % , N 3,11 %

Ber. : C 66,72 % ; H 4,93 % ; N 3,11 %

Molmasse: 900 (^{102}Ru , EI-massenspektroskopisch)

3.2.10. Synthese von $[Ru(CO)_2(bmab)]$

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 20 ml MeOH gelöst und mit 0,3 ml (ca. 1,1 mmol) bmab- H_2 versetzt. Nach Zugabe von 228 mg (1 mmol) $[Ru(CO)_3(THF)Cl_2]$ wird die Lösung 4 h unter Rückfluß gekocht. Der dabei ausgefallene, hellgelbe Feststoff wird nach dem Einengen der Lösung auf ca. 20 ml abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 110 mg (23,9 % d. Th. bez. auf $[Ru(CO)_3(THF)Cl_2]$)

Elementaranalyse für $C_{18}H_{18}O_2N_2S_2Ru$ (459,53)

Gef. : C 47,04 % ; H 3,95 % ; N 6,09 %

Ber. : C 47,04 % ; H 3,95 % ; N 6,10 %

Molmasse: 460 (^{102}Ru , FD-massenspektroskopisch)

3.2.11. Synthese von $[Ru(CO)(PMe_3)(bmab)]$

100 mg (0,22 mmol) $[Ru(CO)_2(bmab)]$ werden in 25 ml gelöst, mit 0,4 ml PMe_3 versetzt und so lange unter leichtem N_2 -Strom bestrahlt, bis die $\nu(CO)$ -Absorptionen des $[Ru(CO)_2(bmab)]$ vollständig verschwunden sind. Anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der erhaltene, hellgelbe Feststoff mit Et_2O gewaschen und im

HV getrocknet. Ausbeute: 50 mg (44,8 % d. Th. bez. auf
[Ru(CO)₂(bmab)])

Elementaranalyse für C₂₀H₂₇ON₂S₂PRu (507,60)

Gef. : C 47,33 % ; H 5,35 % ; N 5,53 %

Ber. : C 47,32 % ; H 5,36 % ; N 5,52 %

Molmasse: 508 (¹⁰²Ru, EI-massenspektroskopisch)

3.2.12. Synthese von [Ru(PMe₃)₂(bmab)]

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst. Nach der Zugabe von 0,3 ml (ca. 1,1 mmol) bmab-H₂ und 460 mg (0,97 mmol) [Ru(PMe₃)₄Cl₂] wird die Lösung 4 h unter Rückfluß gekocht, wobei langsam gelbe Kristalle ausfallen. Die erhaltene Suspension wird noch 1 h gerührt und auf ca. 10 ml eingengt. Das ausgefallene [Ru(PMe₃)₂(bmab)] wird abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 330 mg (61,2 % d. Th. bez. auf [Ru(PMe₃)₄Cl₂])

Elementaranalyse für C₂₂H₃₆N₂S₂P₂Ru (555,66)

Gef. : C 47,61 % ; H 6,56 % ; N 5,04 %

Ber. : C 47,55 % ; H 6,53 % ; N 5,04 %

Molmasse: 556 (¹⁰²Ru, EI- und FD-massenspektroskopisch)

3.2.13. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$

a) aus $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und bmae-Na_2

92 mg (4 mmol) Natrium werden in 50 ml MeOH gelöst und mit 562 mg (2 mmol) bmae-H_2 versetzt. Zu dieser Lösung tropft man unter ständigem Einleiten von CO eine Lösung von 400 mg (2 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml MeOH. Nach dem Zutropfen wird noch weitere 15 min CO eingeleitet. Das ausgefallene, hellrote $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 510 mg (66,0 % d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)

b) aus $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ und CO

2,9 g (8,8 mmol) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ werden in 80 ml MeOH suspendiert und auf 50°C erwärmt. Während 2 h Einleiten von CO wandelt sich der zunächst goldgelbe Feststoff in hellrote, nadelige Kristalle um, die abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet werden. Ausbeute: 3,05 g (89,7 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (386,26)

Gef. bei a) : C 49,77 % ; H 3,71 % ; N 7,24 %

bei b) : C 49,77 % ; H 3,69 % ; N 7,24 %

Ber. : C 49,75 % ; H 3,65 % ; N 7,25 %

Molmasse: 386 (^{56}Fe , FD-massenspektroskopisch)

3.2.14. Synthese von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$

a) aus $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und bmae-H_2

60 mg (2,6 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit

360 mg (1,3 mmol) bmae-H₂ und 0,5 ml PMe₃ versetzt. Beim Zutropfen einer Lösung von 250 mg (1,26 mmol) FeCl₂·4 H₂O in 30 ml MeOH fällt grünes, mikrokristallines [Fe(PMe₃)₂(bmae)] aus, das abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet wird. Ausbeute: 500 mg (82,3 % d. Th. bez. auf FeCl₂·4 H₂O). Durch Umkristallisation aus MeOH wird die Substanz analysenrein erhalten.

b) aus [Fe(bmae)]_x und PMe₃

100 mg (0,3 mmol) [Fe(bmae)]_x werden in 30 ml MeOH suspendiert und mit 1 ml PMe₃ versetzt, wobei die Farbe sofort nach grün umschlägt. Man läßt noch 1 d rühren, filtriert die grünen Kristalle ab, wäscht mit MeOH und trocknet im HV. Ausbeute: 130 mg (88,9 % d. Th. bez. auf [Fe(bmae)]_x)

Elementaranalyse für C₂₀H₃₂N₂S₂P₂Fe (482,39)

Gef. bei a) : C 49,83 % ; H 6,66 % ; N 5,80 %

bei b) : C 49,84 % ; H 6,71 % ; N 5,82 %

Ber. : C 49,79 % ; H 6,69 % ; N 5,81 %

Molmasse: 482 (⁵⁶Fe, FD-massenspektroskopisch)

3.2.15. Synthese von [Fe(CO)(PMe₃)(bmae)]

a) aus [Fe(PMe₃)₂(bmae)] und CO

240 mg (0,5 mmol) [Fe(PMe₃)₂(bmae)] werden in 25 ml MeOH suspendiert. Man leitet 20 min CO ein, filtriert das blaugrüne [Fe(CO)(PMe₃)(bmae)] ab, wäscht mit MeOH und trocknet im HV. Ausbeute: 185 mg (85,2 % bez. auf [Fe(PMe₃)₂(bmae)])

b) thermisch aus $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ und PMe_3
100 mg (0,26 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ werden in 20 ml MeOH suspen-
diert und mit 0,4 ml PMe_3 versetzt. Nach 2 h Kochen unter Rück-
fluß wird das $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ abfiltriert, mit MeOH gewaschen
und im HV getrocknet. Ausbeute: 85 mg (75,3 % d. Th. bez. auf
 $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$)

c) photolytisch aus $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ und PMe_3
120 mg $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ werden in 30 ml THF gelöst, mit 0,5 ml
 PMe_3 versetzt und so lange unter leichtem Überleiten von N_2 be-
strahlt, bis im IR-Spektrum der Lösung die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von
 $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ vollständig verschwunden sind (ca. 15 min). An-
schließend wird das Lösungsmittel abkondensiert und der blaugrüne
Rückstand aus MeOH umkristallisiert. Ausbeute: 90 mg (66,8 % d. Th.
bez. auf $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{S}_2\text{PFe}$ (434,32)

Gef. bei a) : C 49,80 % ; H 5,42 % ; N 6,46 %

bei b) : C 49,78 % ; H 5,32 % ; N 6,42 %

bei c) : C 49,83 % ; H 5,31 % ; N 6,41 %

Ber. : C 49,77 % ; H 5,34 % ; N 6,45 %

Molmasse: 434 (^{56}Fe , FD-massenspektroskopisch)

3.2.16. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit PPh_3 unter UV-Bestrahlung

170 mg (0,44 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ und 1,31 g (5 mmol) PPh_3
werden in 40 ml THF gelöst und 2 h unter leichtem Überleiten von

N₂ bestrahlt. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wird der grüne Feststoff mit MeOH und Petrolether gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 140 mg

Elementaranalyse für C₃₃H₂₉ON₂S₂PFe = [Fe(CO)(PPh₃)(bmae)] (620,52)

Gef. : C 62,41 % ; H 4,76 % ; N 4,62 %

Ber. : C 63,87 % ; H 4,71 % ; N 4,52 %

3.2.17. Synthese von [Fe(CO)₂(bmab)]

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 20 ml MeOH gelöst und mit 0,3 ml (ca. 1,1 mmol) bmab-H₂ versetzt. Zu dieser Lösung tropft man unter ständigem Einleiten von CO eine Lösung von 200 mg (1 mmol) FeCl₂·4 H₂O in 30 ml MeOH. Nach dem Zutropfen wird noch 30 min CO eingeleitet, der ausgefallene, rotviolette Feststoff abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 160 mg (38,6 % d. Th. bez. auf FeCl₂·4 H₂O)

Elementaranalyse für C₁₈H₁₈O₂N₂S₂Fe (414,31)

Gef. : C 52,23 % ; H 4,39 % ; N 6,77 %

Ber. : C 52,18 % ; H 4,38 % ; N 6,76 %

Molmasse: 414 (⁵⁶Fe, FD-massenspektroskopisch)

3.2.18. Synthese von [Fe(PMe₃)₂(bmab)]

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 15 ml MeOH gelöst und mit 0,3 ml (ca. 1,1 mmol) bmab-H₂ und 1,5 ml PMe₃ versetzt. Zu dieser Lösung tropft man eine Lösung von 200 mg (1 mmol) FeCl₂·4 H₂O in

1 ml MeOH, wobei ein grüner, mikrokristalliner Feststoff ausfällt.
1 h nach dem Zutropfen wird das $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmab})]$ abfiltriert,
mit wenig methanolischer PMe_3 -Lösung gewaschen und im HV getrocknet.
Ausbeute: 330 mg (64,7 % d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)
Elementaranalyse für $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Fe}$ (510,44)
Gef. : C 51,77 % ; H 7,12 % ; N 5,47 %
Ber. : C 51,76 % ; H 7,11 % ; N 5,49 %
Molmasse: 510 (^{56}Fe , EI-massenspektroskopisch)

3.2.19. Synthese von $[\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmab})]$

46 mg (2mmol) Natrium werden in 15 ml MeOH gelöst und mit 0,3 ml
(ca. 1,1 mmol) bmab-H_2 und 1 ml PMe_3 versetzt. Nach dem Zutropfen
von 200 mg (1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 15 ml MeOH wird in die grüne
Suspension 30 min CO eingeleitet. Die Suspension färbt sich dabei
hellgraugrün. Es wird noch 2 h gerührt, der Feststoff abfiltriert,
mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 340 mg (73,5 %
d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)
Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}_2\text{S}_2\text{PFe}$ (462,38)
Gef. : C 51,97 % ; H 5,91 % ; N 6,05 %
Ber. : C 51,95 % ; H 5,89 % ; N 6,06 %
Molmasse: 462 (^{56}Fe , FD-massenspektroskopisch)

3.2.20. Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$

a) Synthese von $[\text{Fe}(\text{gma})]$ (vgl. [36])

3,5 g (11 mmol) des vorher aus Glyoxal und 2-Mercaptoanilin frisch hergestellten Glyoxal-bis(2-mercaptoanil) [34] werden zusammen mit 1,9 g (23,2 mmol) CH_3COONa in 100 ml MeOH zum Sieden erhitzt. Zu der kochenden Lösung werden 2 g (10 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 100 ml MeOH getropft. Nach 1 h weiterem Kochen werden die ausgefallenen, schwarzen Kristalle abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 3 g (92,0 % d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (326,21)

Gef. : C 51,55 % ; H 3,09 % ; N 8,59 %

Ber. : C 51,54 % ; H 3,09 % ; N 8,59 %

Molmasse: 652 (^{56}Fe , FD-massenspektroskopisch, = $[\text{Fe}(\text{gma})]_2$)

b) Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ aus $[\text{Fe}(\text{gma})]$

3 g (9,2 mmol) $[\text{Fe}(\text{gma})]$ werden in 80 ml EtOH suspendiert und mit 2,5 g NaBH_4 versetzt. Im Lauf von 2 d verändert sich die Farbe der Suspension von schwarz nach goldgelb. Nach der Zugabe von 20 ml MeOH, um überschüssiges NaBH_4 zu zerstören, wird der goldgelbe Feststoff abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 2,9 g (95,6 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{gma})]$)

c) Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ aus $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und bmae-Na_2

50 mg (2,17 mmol) Natrium werden in 30 ml MeOH gelöst und mit 330 mg (1,2 mmol) bmae-H_2 versetzt. Beim Zutropfen einer Lösung von 220 mg (1,1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml MeOH fällt ein gelber

Feststoff aus, der abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet wird. Ausbeute: 340 mg (93,7 % d. Th. bez. auf

$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (330,24)

Gef. für b): C 50,97 % ; H 4,29 % ; N 8,46 %

für c): C 50,91 % ; H 4,29 % ; N 8,47 %

Ber. : C 50,91 % ; H 4,27 % ; N 8,48 %

3.2.21. Synthese von $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$

46 mg (2 mmol) Natrium werden in 25 ml MeOH gelöst und mit 0,3 ml (ca. 1,1 mmol) bmab-H_2 versetzt. Beim Zutropfen einer Lösung von 200 mg (1 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml MeOH fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet wird. Ausbeute: 315 mg (88,0 % d. Th. bez. auf $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2\text{Fe}$ (358,29)

Gef. : C 55,65 % ; H 5,10 % ; N 7,81 %

Ber. : C 55,63 % ; H 5,06 % ; N 7,82 %

3.2.22. Synthese von $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{bmae})]_2$ und $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{H}_4)(\text{bmab})]_2$

Eine Suspension von 100 mg (0,3 mmol) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ wird mit 1 ml N_2H_4 versetzt und 1 h unter Rückfluß gekocht. Der dabei gebildete, weiße Feststoff wird abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 95 mg (87,4 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$)

Elementaranalyse für $C_{14}H_{18}N_4S_2Fe$ (362,29)

Gef. : C 46,43 % ; H 5,07 % ; N 15,48 %

Ber. : C 46,41 % ; H 5,01 % ; N 15,47 %

Die Synthese von $[Fe(N_2H_4)(bmab)]_2$ erfolgt in analoger Weise

Elementaranalyse für $C_{16}H_{22}N_4S_2Fe$ (390,35)

Gef. : C 49,24 % ; H 5,70 % ; N 14,39 %

Ber. : C 49,23 % ; H 5,68 % ; N 14,36 %

3.2.23. Synthese von $[Fe(NO)(bmae)]$

In eine Suspension von 485 mg (1,47 mmol) $[Fe(bmae)]_x$ in 70 ml THF wird langsam so viel NO eingeleitet, bis der Feststoff nahezu gelöst ist. Die erhaltene, tiefrote Lösung wird 1 d gerührt, auf ca. 25 ml eingeeengt, filtriert und tropfenweise mit 80 ml Petrol-ether versetzt. Die dabei ausgefallenen, dunkelvioletten Kristalle werden abfiltriert, mit THF/Petrolether und MeOH gewaschen und im HV getrocknet. Ausbeute: 420 mg (79,3 % d. Th. bez. auf $[Fe(bmae)]_x$)

Elementaranalyse für $C_{14}H_{14}ON_3S_2Fe$ (360,25)

Gef. : C 46,67 % ; H 3,92 % ; N 11,68 %

Ber. : C 46,67 % ; H 3,92 % ; N 11,67 %

Molmasse: 360 (^{56}Fe , EI- und FD-massenspektroskopisch)

3.2.24. Abspaltung des Liganden aus $[Fe(bmae)]_x$

a) mit NaOH

1,2 g (3,6 mmol) $[Fe(bmae)]_x$ werden in 10 ml DMF suspendiert und

mit 350 mg (8,75 mmol) NaOH in 5 ml H_2O versetzt. Es tritt sofort Grünfärbung ein. Man läßt noch 2 h rühren, verdünnt mit 20 ml H_2O , rührt weitere 30 min und filtriert vom grünen Feststoff ab. Die klare, helle Lösung wird mit verdünnter HCl neutralisiert, wobei ein gelbes Öl ausfällt. Mit 50 ml CH_2Cl_2 wird der Ligand extrahiert. Die CH_2Cl_2 -Phase wird mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und mit H_2O gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Filtrieren und Abkondensieren des CH_2Cl_2 wird bmae- H_2 als hellgelber Feststoff erhalten. Ausbeute: 820 mg (81,7 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$)

b) mit HCl

775 mg (2,35 mmol) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ werden in 30 ml THF suspendiert und mit 4,8 ml 1 n HCl versetzt. Nach ca. 30 min ist der Feststoff weitgehend gelöst. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, und aus dem Rückstand mit 90 ml $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ 2:1 das bmae- H_2 extrahiert. Die Lösung wird filtriert, mit wäßriger NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man den freien Liganden.

Ausbeute: 560 mg (86,4 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ (276,41)

Gef. für a) . C 60,91 % ; H 5,89 % ; N 10,10 %

für b) : C 60,93 % ; H 5,91 % ; N 10,12 %

Ber. : C 60,83 % ; H 5,84 % ; N 10,14 %

3.2.25. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit LiSEt

0,15 ml (ca. 2 mmol) EtSH werden in 30 ml THF gelöst und bei -78°C mit 1,2 ml 1,6 n (1,92 mmol) Butyllithium in n-Hexan versetzt. Nach der Zugabe von 150 mg (0,4 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ wird noch 15 h gerührt, das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in 20 ml MeOH gelöst. Mit 0,8 mg PPh_4Br werden geringe Mengen eines violetten Feststoffes ausgefällt, der abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im HV getrocknet wird. Ausbeute: 15 mg (4,9 % d. Th. bez. auf $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{ON}_2\text{S}_3\text{PFe}$ (758,74)
($\text{PPh}_4[\text{Fe}(\text{CO})(\text{SEt})(\text{bmae})]$)

Gef. : C 64,96 % ; H 5,12 % ; N 3,68 %

Ber. : C 64,90 % ; H 5,18 % ; N 3,69 %

Aus der Mutterlauge fallen nach 1 d Rühren und Einengen der Lösung zurückgebildetes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ und ein heller Feststoff aus. Die Produkte werden abfiltriert, mit wenig MeOH gewaschen und im HV getrocknet.

3.2.26. Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ mit Natrium in flüssigem NH_3

400 mg (1,2 mmol) $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ werden in ca. 40 ml fl. NH_3 suspendiert und portionsweise mit 55 mg (2,4 mmol) Natrium versetzt. Man rührt noch 1 h bei -40°C und läßt anschließend das NH_3 verdampfen. Das dabei erhaltene, braune Pulver wird in 20 ml MeOH gelöst. Aus der filtrierten, hellroten Lösung fällt im Lauf von 3 d goldgelbes $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$ aus (Ausbeute: 120 mg = 30 % d. Th.).

Aus der Mutterlauge werden nach Zugabe von 900 mg PPh_4Br in 10 ml MeOH und dem Einengen der Lösung 280 mg heller Feststoff ausgefällt. In eine Suspension des isolierten, hellen Feststoffes in 50 ml MeOH wird 30 min CO eingeleitet, wobei sich die Farbe nach rotviolett verändert. Nach 15 h Rühren werden durch Abfiltrieren, Waschen mit MeOH und Trocknen im Vakuum 250 mg leicht verunreinigtes $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ erhalten (51,3 % bez. auf die Einwaage an $[\text{Fe}(\text{bmae})]_x$).

3.2.27. Synthese von $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$

440 mg (19 mmol) Natrium werden in 50 ml MeOH gelöst und mit 2,7 g (9,8 mmol) bmae-H_2 versetzt. Nach der Zugabe von 2,15 g (9,5 mmol) $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ in 50 ml MeOH wird die zunächst tiefrote Lösung 4 d gerührt, wobei langsam ein beigelber, mikrokristalliner Feststoff ausfällt, der abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das so erhaltene, beigelbe Rohprodukt wird mit Aceton gewaschen, bis $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{bmae})]$ als orangegelbes Pulver analysenrein erhalten wird.

Ausbeute: 900 mg (22,1 % d. Th. bez. auf $\text{Mo}(\text{NO})_2\text{Cl}_2$)

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Mo}$ (430,35)

Gef. : C 39,08 % ; H 3,25 % ; N 13,03 %

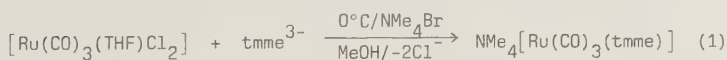
Ber. : C 39,07 % ; H 3,28 % ; N 13,02 %

Molmasse: 432 (^{98}Mo , FD-massenspektroskopisch)

4. Zusammenfassung

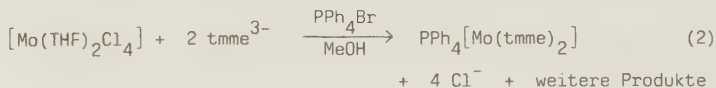
Auf der Suche nach Modells-substanzen und nach besserem Verständnis für den molekularen Ablauf bei biologischen Prozessen, wie z.B. der enzymatischen N_2 -Reduktion der Nitrogenase, wurde in jüngerer Zeit vermehrt die Chemie der Übergangsmetallkomplexe mit Organo-schwefelliganden untersucht. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Komplexen der vierzähligen Thiolat-Amin-Liganden 1,2-Bis(2-mercaptoanilino)ethan (= bmae- H_2) und 2,3-Bis(2-mercaptoanilino)butan (= bmab- H_2) sowie des dreizähligen Thiolat-Liganden 1,1,1-Tris(mercaptomethylen)ethan (= tmme- H_3) an Fe-, Mo- und Ru-Zentren. Hierbei sollte vor allem die Reaktivität gegenüber kleinen Molekülen wie CO, PMe_3 , PPh_3 , NO, N_2H_4 und N_2 geprüft werden. Wichtiger Hintergrund für die Untersuchungen mit den vierzähligen Thiolat-Amin-Liganden sind die an vergleichbaren Thiolato-Thioether-Komplexen beobachteten Neben- und Zersetzungsreaktionen wie z.B. die S-Desalkylierung.

Während am Fe(II)-Zentrum weder ein definierter Carbonyl- noch ein Phosphinkomplex mit $tmme^{3-}$ erhalten werden konnte, gelang die Synthese von $NMe_4[Ru(CO)_3(tmme)]$ nach Gl. 1 vergleichsweise problemlos.

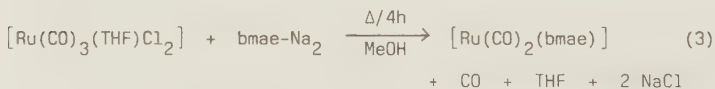


Bei der Umsetzung von $Mo(CO)_6$ oder $[Mo(CO)_3(CH_3CN)_3]$ mit $tmme^{3-}$ wurde das erwartete $[Mo(CO)_3(tmme)]^{3-}$ überraschenderweise nur als Nebenprodukt IR-spektroskopisch beobachtet. Isoliert wurde ein

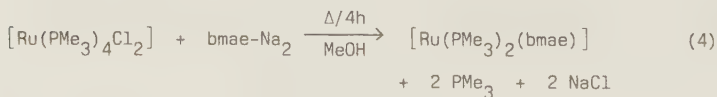
offensichtlich zweikerniger Komplex der Zusammensetzung $(\text{NEt}_4)_3[\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2(\text{tmme})]$. Komplexierung von zwei Molekülen tmme^{3-} an Fe(II)-Zentren oder an Molybdän in niedriger Oxidationsstufe war nicht möglich; durch Umsetzung mit $[\text{Mo}(\text{THF})_2\text{Cl}_4]$ nach Gl. 2 wurde jedoch der entsprechende Mo(V)-Komplex erhalten.



Durch Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{THF})\text{Cl}_2]$ mit dem vierzähligen Thio-
lat-Amin-Liganden bmae^{2-} in siedendem MeOH wurde gemäß Gl. 3 der
Dicarbonylkomplex $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ synthetisiert.

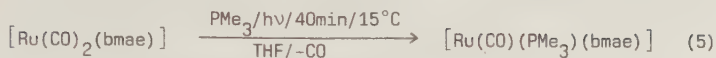


Die Verbindung erweist sich als ebenso substitutionsinert wie das
aus $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ und bmae-Na_2 nach Gl. 4 hergestellte
 $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$.



Die Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ ist weder durch thermische
Abspaltung von CO aus $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ noch durch Einleiten von CO
zu $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmae})]$ möglich. Photolytisch läßt sich hingegen
 $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{bmae})]$ mit PMe_3 nach Gl. 5 glatt und mit guter Ausbeute

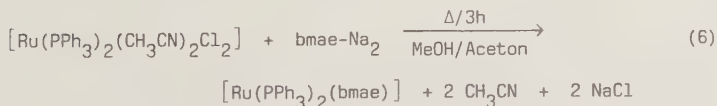
zu $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PMe}_3)(\text{bmae})]$ umsetzen.



Eine Zersetzung des Liganden ist bei dieser Reaktion im Gegensatz zu einigen Photolysereaktionen bei Thioetherliganden nicht festzustellen. Bei der zu Gl. 5 analogen Umsetzung mit PPh_3 gelang auch die Synthese von $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{bmae})]$, jedoch ist hierbei eine wesentlich längere Bestrahlungsdauer erforderlich. Zudem ist ein höherer Anteil an Nebenprodukten zu beobachten. Eine solvensstabilisierte Zwischenstufe wie $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Solv.})(\text{bmae})]$ (Solv. = THF, CH_3CN) konnte bei den Photolysereaktionen weder isoliert noch IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

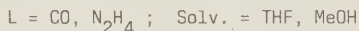
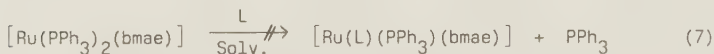
Die Synthese der analogen Komplexe des Liganden bmab-H_2 ist in gleicher Weise möglich. In sämtlichen Lösungsmitteln sind die bmab- Verbindungen besser löslich, zeigen jedoch in ihrer Reaktivität keine wesentlichen Unterschiede zu den bmae-Komplexen .

Um einen reaktiveren Phosphinkomplex mit einer besseren Abgangsgruppe als PMe_3 zu erhalten wurde aus $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ nach Gl. 6 der PPh_3 -Komplex $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ synthetisiert.



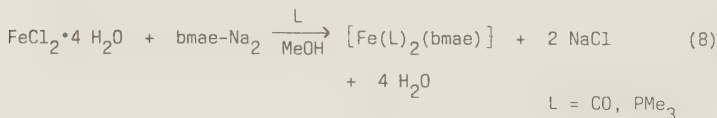
$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ erweist sich jedoch im Gegensatz zu dem entsprechenden Thioetherkomplex $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$, bei

dem sich unter milden Bedingungen ein PPh_3 -Ligand durch eine Reihe anderer Liganden wie CO , N_2H_4 , NH_3 usw. ersetzen läßt, als außerordentlich reaktionsträge. Weder mit CO noch mit N_2H_4 ist auch bei großem Überschuß und höherer Temperatur eine Reaktion nach Gl. 7 zu beobachten.



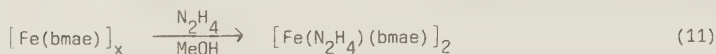
Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ ergibt keine Abweichungen von der erwarteten Anordnung; sterische Gründe für die im Vergleich zu $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})]$ beobachtete Reaktionsträgheit erscheinen daher unwahrscheinlich. Eine plausible Erklärung kann in der besseren Stabilisierung eines fünffach koordinierten Übergangskomplexes durch die freien Elektronenpaare des Thioetherschwefels gesehen werden.

Die entsprechenden $\text{Fe}(\text{II})$ -Komplexe des Liganden bmae^{2-} lassen sich aus $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gemäß Gl. 8 erhalten.



Ein PPh_3 -Komplex wie $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{bmae})]$ konnte am $\text{Fe}(\text{II})$ -Zentrum nicht synthetisiert werden. Die Darstellung der bmab -Komplexe erfolgt analog zu Gl. 8. Überraschend ist die relativ große Labilität von $[\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{bmab})]$, das sehr leicht seine Phosphinliganden unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{bmab})]_x$ abgibt. Auch die anderen Fe -Komplexe

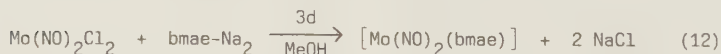
mit N_2H_4 nach Gl. 11 liefert die vermutlich zweikernige, weiße Komplexverbindung $[Fe(N_2H_4)(bmae)]_2$.



Beim Einleiten von NO in eine Suspension von $[Fe(bmae)]_x$ in THF wird zunächst die Bildung mehrerer Nitrosylspezies beobachtet. Aus der rotviolettten Lösung läßt sich $[Fe(NO)(bmae)]$ isolieren. Eine Anlagerung von PPh_3 , EtS^- oder N_3^- ist jedoch nicht möglich.

Zur Prüfung der Reduktionsstabilität des Liganden wurden $[Fe(CO)_2(bmae)]$ und $[Fe(bmae)]_x$ mit Reduktionsmitteln und starken Nucleophilen wie $LiSEt$, $LiBEt_3H$ oder $Na/fl.NH_3$ umgesetzt. Der Reaktionsverlauf bei diesen Reaktionen konnte bislang nicht geklärt werden, es liegen jedoch Hinweise dafür vor, daß weder Komplexierung des jeweiligen Agens noch Spaltung des Liganden wie bei den analogen Thioetherkomplexen eine größere Rolle spielen.

Durch Umsetzung von $Mo(NO)_2Cl_2$ mit $bmae^{2-}$ konnte nach relativ langer Reaktionsdauer der Nitrosylkomplex $[Mo(NO)_2(bmae)]$ nach Gl.12 erhalten werden.



Bei einer Reihe von weiteren Umsetzungen mit diversen Mo(II)-Ausgangsverbindungen wurde ein langsamer und unübersichtlicher Reaktionsverlauf beobachtet; die erwarteten Mo(II)-Komplexe wurden nicht erhalten.

5. Literatur

- [1] a) A. W. Addison, W. R. Cullen und D. Dolphin, Biological Aspects of Inorganic Chemistry, Ed. by B. R. James, J. Wiley and Sons, New York, 1977.
- b) Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio-, and Cosmosphere and Technology, Ed. by A. Müller und B. Krebs, Studies in Inorganic Chemistry, Vol. 5, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1984.
- [2] a) J. C. M. Tsibris und R. W. Woody, Coord. Chem. Rev., 5 (1970) 417.
- b) A. V. Xavier, J. J. G. Moura und J. Moura, Structure and Bonding, 43 (1981) 187.
- [3] E. I. Stiefel, Progr. Inorg. Chem., 22 (1977) 1.
- [4] R. P. Burns und C. A. McAuliffe, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 22 (1979) 303.
- [5] A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm und A. H. Maki, Inorg. Chem., 2 (1963) 1227.
- [6] a) J. A. McCleverty, Progr. Inorg. Chem., 10 (1968) 49.
- b) E. W. Abel und B. C. Crosse, Organomet. Chem. Rev., 2 (1967) 443.
- [7] D. Sellmann, U. Kleine-Kleffmann, L. Zapf, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organometal. Chem. 263 (1984) 321.
- [8] W. Ludwig, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1984.
- [9] D. Sellmann, E. Böhlen, M. Waeber, G. Huttner und L. Zsolnai, Angew. Chem., 97 (1985) 984.

- P. M. Boormann, T. Chivers, K. N. Mahadey und B. D. O'Dell,
Inorg. Chim. Acta, 19 (1976) L35.
- [11] W. Reißer, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg,
1985.
- [12] J. K. Gardner, N. Pariyadath, J. L. Corbin und
E. I. Stiefel, Inorg. Chem., 17 (1978) 897.
- [13] a) J. T. Spence, M. Minelli und P. Kroneck, J. Am. Chem.
Soc., 102 (1980) 4538.
b) O. A. Rajan, J. T. Spence, C. Leman, M. Minelli, M. Sato,
J. H. Enemark, P. M. H. Kroneck und K. Sulger, Inorg. Chem.,
22 (1983) 3065.
- [14] D. Sellmann und L. Zapf, Angew. Chem. 96 (1984) 799; Angew.
Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984).
- [15] D. Sellmann und U. Kleine-Kleffmann, J. Organometal. Chem.,
258 (1983) 315.
- [16] M. de Sousa Healy und A. J. Rest, Adv. Inorg. Chem. and
Radiochem., 21 (1978) 1.
- [17] C. J. Pedersen, Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds,
Academic Press, New York, (1978) 40.
- [18] J. Ellermann und J. F. Schindler, Z. Naturforsch., 30 b
(1975) 914.
- [19] a) J. Chatt, G. L. Leigh und A. P. Storace, J. Chem. Soc. A,
(1971) 1380.
b) K. Brodersen, W. Rölz, G. Jordan, R. Gerbeth und
J. Ellermann, Chem. Ber., 111 (1978) 132.
- [20] D. Sellmann und J. Schwarz, J. Organometal. Chem., 241
(1983) 343.

- [21] W. v. E. Doering und L. K. Levy, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 509.
- [22] P. L. Blower, J. R. Dilworth, J. P. Hutchinson und J. Zubieta, Transition Met. Chem., 7 (1982) 353.
- [23] D. Sellmann, L. Zapf, J. Keller und M. Moll, J. Organometal. Chem., 289 (1985) 71.
- [24] D. Sellmann und E. Böhlen, Z. Naturforsch., 37 b (1983) 1026.
- [25] D. Sellmann und E. Kleinschmidt, Z. Naturforsch. 32 b (1977) 795.
- [26] a) B. E. Bursten, D. J. Darensburg, G. E. Kellog und D. L. Lichtenberger, Inorg. Chem., 23 (1984) 4361.
b) F. A. Cotton, Inorg. Chem., 3 (1964) 702.
- [27] Dank an Prof. Dr. G. Huttner, Konstanz, für die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse.
- [28] SHELXTL, Programmsystem von Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Göttingen (Revision 1983).
- [29] B. R. Davis und J. A. Ibers, Inorg. Chem., 9 (1970) 2768.
- [30] M. Waeber, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1985
- [31] D. Sellmann und E. Unger, Z. Naturforsch., 34 b (1979) 1096.
- [32] D. Sellmann, H.-E. Jonk, H.-R. Pfeil, G. Huttner und J. v. Seyerl, J. Organometal. Chem., 191 (1980) 171.
- [33] D. Sellmann, G. Lanzzrath, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Krüger und K. H. Claus, Z. Naturforsch., 38 b (1983) 961.
- [34] E. Bayer und E. Breitmeyer, Chem. Ber., 101 (1968) 1579.
- [35] J. L. Corbin und D. E. Work, Can. J. Chem., 52 (1974) 1054.

- [36] M. S. Elder, G. M. Prinz, P. Thornton und D. H. Bush,
Inorg. Chem., 7 (1968) 2426.
- [37] F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, S. 917,
Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [38] K. D. Karlin und S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976)
6951.
- [39] J. H. Enemark und R. D. Feltham, Coord. Chem. Rev., 13
13 (1974) 339.
- [40] M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza, A. Vaciago und
L. Zambonelli, Chem. Commun., (1967) 583.
- [41] W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg.
Metal-Org. Chem., 4 (1974) 149.
- [42] M. I. Bruce und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A, (1967)
1238.
- [43] J. D. Gilbert und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1969)
1749.
- [44] F. A. Cotton und B. F. G. Johnson, Inorg. Chem., 3 (1964)
1609.
- [45] R. Colton und J. B. Tomkins, Austral. J. Chem., 19 (1966)
1143.
- [46] E. Carmona, J. M. Martin, M. L. Poveda, J. L. Atwood und
R. Rogers, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3014.
- [47] B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey und H. D. Kaes,
Inorg. Chem., 2 (1963) 1023.
- [48] M. W. Anker, J. Chatt, G. J. Leigh und A. G. Wedd,
J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 2639.

Lebenslauf

Ulrich Reineke

geboren am 25. 6. 1956 in Nürnberg

Eltern : Emil Reineke, DB-Amtsrat

Margarete Reineke, geb. Schütt, Hausfrau

Bildungsweg :

- | | |
|-------------------|--|
| 1962 - 1966 | Besuch der Volksschule in Nürnberg |
| 1966 - 1975 | Besuch des Neuen Gymnasiums in Nürnberg |
| 21. 6. 1975 | Abitur |
| 2. 11. 1975 | Beginn des Chemiestudiums an der
Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg |
| 11. 7. 1978 | Diplomchemiker-Vorprüfung |
| 27. 7. 1981 | Diplomchemiker-Hauptprüfung |
| 9. 1981 - 9. 1982 | Anfertigen der Diplomarbeit unter An-
leitung von Prof. Dr. D. Sellmann am
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg; gleichzeitig tätig
als studentische Hilfskraft |
| Okt. 1982 | Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung
von Prof. Dr. D. Sellmann am Lehrstuhl
für Anorganische Chemie II der Fried-
rich-Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg; gleichzeitig tätig als
wissenschaftlicher Mitarbeiter |

